This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 27 147

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received , 190 .

Accession No. 85589 . Class No.

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

DRITTER THEIL

ERSTE HÄLFTE

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

VON

Dr. K. HEUMANN

WEILAND PROFESSOR AM EIDGENÖSSISCHEN POLYTECHNIKUM IN ZÜRICH

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

DRITTER THEIL

NACH DES VERFASSERS TODE FORTGESETZT UND HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. PAUL FRIEDLAENDER

PROFESSOR AM TECHNOLOGISCHEN GEWERBEMUSEUM IN WIEN

ERSTE HÄLFTE

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1900

TP914
H5
v.3:1

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

VORWORT.

Der vorliegende Band bildet die Fortsetzung des von Prof. K. Heumann begonnenen Werkes: die Anilinfarben und ihre Fabrikation, das ich nach dem frühzeitigen Tode des Verfassers fortzuführen übernahm. Das hinterlassene Manuscript, das einen Theil der Azofarbstoffe und der dazu verwendeten Ausgangsmaterialien behandelte, erwies sich nun im hohen Maasse der Ergänzung bedürftig, wie es bei der grossen Vermehrung des Materials auf diesem Gebiete auch nicht anders zu erwarten war. Sollte der Plan des Werkes unverändert beibehalten werden, so war im Interesse der Uebersichtlichkeit eine weitergehende Trennung des Stoffes erforderlich, als sie Heumann beabsichtigt hatte; ich habe deshalb die technisch verwendeten Naphtalinderivate, als die wichtigsten Ausgangsproducte der Azofarbenfabrikation, gesondert behandelt und schliesse die eigentlichen Azofarbstoffe in dem vorliegenden Bande hieran an.

Für die Behandlung derselben war nach dem Vorhergehenden der Plan gegeben. Auch hier sind zunächst die deutschen Reichspatente als wichtigste literarische Documente für dieses Gebiet chronologisch geordnet vorangestellt. Hieran schliessen sich zunächst Bemerkungen allgemeinerer Natur über Diazotirung, Combinationsfähigkeit etc., dann die specielle Beschreibung der einzelnen Farbstoffe, wobei auch die Angaben der versagten oder zurückgezogenen Patentanmeldungen berücksichtigt werden.

85589

Angesichts der verschiedenen neuerlichen Bearbeitungen dieses Gebietes habe ich ausser auf die Vollständigkeit des publicirten Materials namentlich auf die technische Seite der Fabrikation Werth gelegt, wobei ich mich auf eigene Versuche, wie auf Mittheilungen aus der Praxis stützen konnte. Ich hoffe hiermit sowohl den Bedürfnissen des wissenschaftlichen Chemikers wie des Technikers gerecht geworden zu sein.

Wien, im December 1899.

Prof. P. Friedlaender.

INHALTSVERZEICHNISS.

Azofarbstoffe.

Deutsche Reichspatente, welche die Darstellung von Azofarbstoffen und von dazu dienenden Ausgangsproducten behandeln, chronologisch geordnet von Nr. 3224 bis 74058 . . . . . Seite 1 bis 799

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Azofarbstoffe.

Nr. 3224. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen.

Johann Peter Griess in Stapenhill (Burton on Trent, England).

Vom 12. März 1878.

Vorliegende Erfindung bezweckt die Darstellung gelber, rother, brauner, violetter und anderer Azofarbstoffe vermittelst der Einwirkung der Diazophenole auf Phenole und deren Substitutionsderivate.

Azofarbstoffe, welche vermittelst des vom Erfinder entdeckten Diazobenzols und einiger analoger Diazoverbindungen dargestellt worden sind, existiren bereits in einer beträchtlichen Anzahl und sind theils durch mich, theils durch andere Chemiker bekannt geworden.

Obwohl die meisten von ihnen nur ein theoretisches Interesse beanspruchen, so haben doch einige derselben bereits auch eine praktische Verwendung gefunden, wie das Amidoazobenzol und das Chrysoïdin, welche durch die Einwirkung des salpetersauren Diazobenzols auf bezw. Anilin und Metadiamidobenzol entstehen.

Hierzu gehören ebenfalls einige von mir durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol und Substitutionsproducten desselben auf tertiäre Amine erhaltene (in den Berichten d. d. chem. Ges. 10, 525 beschriebene) Verbindungen, ferner ein orangegelber Farbstoff des Handels, welcher nach der Untersuchung von A. W. Hofmann (Ber. 10, 1380) aus salpetersaurem Diazobenzol und Naphtolsulfosäure darstellbar ist.

Während demnach bisher ausschliesslich nur das Diazobenzol und ähnliche Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe zur Hervorbringung von Azoderivaten gedient haben, hat man auffallender Weise die Diazoderivate der Phenole, diese sehr wichtige und eigenthümliche Classe von Diazoverbindungen, welche sich von den Nitrophenolen ableiten und deren erste Repräsentanten ebenfalls von mir aufgefunden wurden, bis jetzt noch nicht zum Ausgangspunkte von Farbstoffsynthesen benutzt.

Ich betrachte es nun als meine Entdeckung, dass die Diazoverbindungen, welche sich von den nitrirten Phenolen und ihren Chlor-, Brom-, Jod-, Carboxyl- und Sulfosubstitutionsproducten sowie von den Homologen und Analogen derselben ableiten, bei ihrer Einwirkung auf verschiedene Phenole und deren Substitutionsderivate ebenfalls Azofarbstoffe liefern, deren Eigenschaften eine bedeutende technische Verwendung in Aussicht stellen.

Im Nachstehenden gebe ich zunächst eine Uebersicht aller derjenigen Diazophenole und Phenole, durch deren gegenseitige Einwirkung ich bis jetzt Azofarbstoffe von praktischer Bedeutung erhalten habe.

I. Diazophenole.

Diazonitrophenol (Griess, Ann. **113**, 201).

Diazonitrochlorphenol (Griess, daselbst **113**, 201).

Diazonitrobromphenol (von mir aus dem von Laurent, Revue scient. **6**, 65 beschriebenen Binitrobromphenol nach bekannter Methode dargestellt). (Vergl. auch Körner, Ann. **137**, 205.)

Diazodichlorphenol (Schmitt u. Glutz, Ber. **2**, 252).

Diazodinitrophenol (Griess, Ann. **113**, 201).

Diazosulfophenol (Bennewitz, Journ. prakt. Chem. **8**, 52; Post, Ber. **7**, 166, Anmerkung. Auch von mir nach bekannter Methode aus dem von Kolbe und Gauhe beschriebenen [Ann. **147**, 71] Nitrosulfophenol dargestellt).

Orthodiazosulfophenol, aus dem von Post (Ber. **7**, 164) beschriebenen Orthoamidosulfophenol nach bekannter Methode dargestellt.

Diazochlorsulfophenol, von mir nach bekannter Methode aus der von Armstrong beschriebenen (Journ. chem. Soc. **9**, 1117) Nitrochlorphenolsulfosäure gewonnen.

Diazobromsulfophenol, von mir nach bekannter Methode aus der von Armstrong und Brown erwähnten (Journ. chem. Soc. **10**, 872) Nitrobromphenolsulfosäure gewonnen.

Diazojodsulfophenol, von mir nach bekannter Methode aus der von Armstrong und Brown beschriebenen Nitrojodphenolsulfosäure (Journ. chem. Soc. **10**, 870) gewonnen.

Diazonitrokresol, von mir aus dem von Martius und Wichelhaus (Ber. **2**, 206) beschriebenen Dinitrokresol in bekannter Weise erhalten.

Diazosulfokresol, von mir aus Nitrosulfokresol dargestellt, welches nach dem Verfahren von Kolbe und Gauhe aus Kresolsulfosäure (Duclos, Ann. **109**, 135) bereitet wurde.

Diazosalicylsäure (Schmitt, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie 1864, S. 384).

Diazosulfosalicylsäure, von mir aus der von Mandt beschriebenen (Ber. **10**, 1702) Amidosulfosalicylsäure dargestellt.

II. Phenole.

Phenol.
Kresol aus Steinkohlentheeröl.
α-Naphtol [Griess, Phil. Trans. 3, 717 (1864)].
β-Naphtol (Ann. 152, 282)
α-Sulfonaphtol (daselbst, S. 294) } dargestellt von Schäffer.
β-Sulfonaphtol (daselbst, S. 296)
Resorcin.
Orcin.
Dioxynaphtalin (Dusart, Ann. 144, 124).
Dioxysulfonaphtalin, von mir durch Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Dioxynaphtalin und 2 Thln. englischer Schwefelsäure erhalten.

III. Allgemeine Darstellungsmethode.

Durch die Combination von je einem Gliede der vorstehend angeführten Diazophenolclasse mit je einem Gliede der Phenolreihe habe ich einen neuen Azofarbstoff dargestellt.

Im Allgemeinen bemerke ich, dass alle Farbstoffe, welche durch Einwirkung der oben verzeichneten Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, gelb, orange oder braun sind, während vermittelst dieser Diazoverbindungen aus α-Naphtol, β-Naphtol und Dioxynaphtalin sowie aus deren Sulfoderivaten braune, violette und rothe Farbstoffe erhalten werden.

Was die Darstellungsmethoden meiner neuen Azofarbstoffe anbetrifft, so gelten für alle dieselben folgende allgemeine Grundsätze.

In allen Fällen gelangen gleiche Molecüle des Diazophenols und des Phenolkörpers zur Verwendung. Da bekanntlich die Darstellung der Diazoverbindungen aus den entsprechenden Amidoverbindungen in theoretisch glatter Weise verläuft, so können auch gleiche Molecüle der letzteren und der Phenolkörper in Arbeit genommen werden.

Zur Darstellung der Diazophenole bedient man sich in bekannter Weise der salpetrigen Säure oder der salpetrigsauren Salze, nebst einer zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure hinreichenden Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure.

Der Zusammenschluss der Diazophenole mit den erforderlichen Phenolen vollzieht sich in der Kälte und in einer Lösung, welche bis zum Schluss der Operation schwach alkalisch erhalten wird. Freie Mineralsäuren verhindern die Farbstoffbildung, wogegen freie Essigsäure nicht schädlich wirkt. Das Diazophenol wird der Phenollösung langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt und schliesslich die Mischung zur Vollendung der Reaction mindestens eine Stunde sich selbst überlassen. In manchen Fällen scheidet sich der Farbstoff am

Schluss der Operation in Form einer schwer löslichen Alkaliverbindung aus und kann von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und rein erhalten werden, in anderen Fällen bleibt derselbe in Lösung und wird durch Zusatz von Kochsalzlösung oder Essigsäure in freier Form abgeschieden.

Ich wende mich jetzt mit Hinweis auf vorstehende allgemeine Bemerkungen zur genaueren Beschreibung der Darstellungsmethoden von einigen der wichtigsten Glieder dieser Farbstoffe.

IV. Specielle Darstellungsmethoden.

1. Diazodinitrophenol in Combination mit Phenol.

10 kg Pikraminsäure werden in 50 Liter Wasser suspendirt und 5 Liter concentrirte Salzsäure von 1,18 spec. Gew. hinzugegeben.

Andererseits wird eine Auflösung von käuflichem Natriumnitrit, enthaltend 3,5 kg reines Natriumnitrit, in 50 Liter Wasser bereitet und langsam unter fortwährendem Umrühren zu der Pikraminsäuremischung zugesetzt. Man lässt nun eine Stunde stehen und trägt den hellgelben Brei des entstandenen Diazodinitrophenols in eine Lösung von 4,75 kg Carbolsäure in 100 Liter Aetznatronlösung, enthaltend 2,5 kg reines Natronhydrat unter fortwährendem Umrühren ein.

Die Mischung färbt sich tief braunroth. Man überlässt dieselbe mindestens eine Stunde sich selbst und scheidet den neuen Farbstoff dann in freier Form durch Zusatz von Salzsäure bis zum leichten Vorwalten der letzteren ab. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in Teigform oder in Gestalt seines Ammoniak- oder Natronsalzes (in Teigform oder getrocknet) in den Handel gebracht. Dieser Farbstoff eignet sich zur Erzeugung gelbbrauner Farbentöne.

2. Diazodinitrophenol in Combination mit Resorcin.

Die Darstellung dieses Resorcinfarbstoffes ist wesentlich dieselbe wie diejenige des vorhergehenden, mit dem Unterschiede, dass statt der Carbolsäure 5,5 kg Resorcin zur Verwendung kommen.

Dieser Farbstoff färbt ein reines Granatbraun.

3. Diazodinitrophenol in Combination mit β-Naphtol.

Die Darstellung unterscheidet sich von den vorhergehenden durch die hier stattgefundene Anwendung von 7,25 kg β-Naphtol.

Bei der Verarbeitung färbt sich die Mischung violettroth.

Der Farbstoff scheidet sich in der Form seines schwer löslichen Natronsalzes aus; ich ziehe es vor, denselben zu filtriren und nach dem Auswaschen und Pressen in Teigform herzustellen. Dieser Naphtolfarbstoff färbt mit Säuren rein braunviolett; durch Thonerdebeizen entstehen röthere Farblacke.

4. Diazodinitrophenol in Combination mit Sulfonaphtol oder Naphtolsulfosäure.

Die im vorstehenden Verfahren angegebenen 7,25 kg Naphtol werden in bekannter Weise durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade in die entsprechende Menge Sulfonaphtol übergeführt und die in Wasser lösliche Mischung mit Natronlauge neutralisirt. Die fernere Verarbeitung ist wie vorstehend. Der Farbstoff wird aus der alkalischen Lösung durch Kochsalz ausgefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Die Färbeeigenschaften sind ähnlich wie die des vorhergehenden Naphtolfarbstoffes.

In derselben Weise entsteht aus der Combination von Diazodinitrophenol:

5. mit Kresol ein dem Phenolfarbstoff ähnlicher gelbbrauner Azofarbstoff;
6. mit Orcin ein Granatbraun wie dasjenige vermittelst Resorcin, und
7. mit α-Naphtol und α-Sulfonaphtol braunviolette Farbstoffe, sehr übereinstimmend mit denjenigen aus β-Naphtol und β-Sulfonaphtol.
8. Diazosulfophenol in Combination mit β-Naphtol.

Der Ausgangspunkt dieser Darstellung ist das Kalisalz des nach der Methode von Kolbe und Gauhe (Ann. 147, 73) dargestellten Nitrosulfophenols oder der Nitrophenolsulfosäure.

10 kg dieses Kalisalzes werden in bekannter Weise mit Reductionsmitteln in Amidosulfophenol übergeführt.

Ich ziehe es vor, zu diesem Zwecke entweder Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure zu verwenden. Die in üblicher Weise von Zinn befreite stark saure Lösung wird mit einer Natriumnitritlösung so lange versetzt, bis der Geruch der freien salpetrigen Säure bleibend auftritt, ein Zeichen der vollendeten Umwandlung in Diazosulfophenol. Andererseits werden 5,6 kg β-Naphtol in 50 Liter Natronlauge, enthaltend 2 kg reines Natronhydrat, aufgelöst und in diese Auflösung wird die Diazosulfophenollösung nach und nach eingetragen, wobei darauf zu achten ist, dass die Mischung stets alkalisch bleibt. Aus der carmoisinroth gefärbten Lösung wird der Farbstoff durch Salzsäure abgeschieden und nach dem Filtriren und Waschen in sein Natron- oder Thonerdesalz verwandelt. Dieser Azosulfophenolfarbstoff färbt besonders in Gegenwart von Thonerde und Zinnbeizen lichtbeständige rothe und rosa Nüancen.

9. bis 12. Die Farbstoffe, welche aus der Combination von Diazochlor-, Diazobrom- und Diazojodsulfophenol mit β-Naphtol entstehen, zeigen mit dem eben beschriebenen in jeder Beziehung eine grosse Uebereinstimmung, und ebenso auch derjenige, welcher vermittelst Diazosulfophenol aus Dioxynaphtalin erhalten wird.

Die Combinationen der übrigen Diazophenole und Phenole sind von mir in derselben Weise ausgeführt worden, wie in den vorstehenden Beispielen, weshalb es unnöthig erscheint, dieselben hier einzeln speciell aufzuführen.

Patentanspruch: Die im Vorstehenden beschriebene Darstellungsmethode von Azofarbstoffen vermittelst der paarweisen Combination von je einem der oben aufgeführten Diazophenole mit je einem der oben erwähnten Phenole.

Nr. 3229. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen.

Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 24. April 1878.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung rother, gelber und brauner Farben aus den beiden Disulfosäuren des β-Naphtols durch Einwirkung von Diazoverbindungen, erzeugt aus Anilin, Toluidin und Xylidin, sowie aus den durch Einführung von Aethyl und Methyl in diese Amine erhaltenen höheren Homologen, ferner aus dem Naphtylamin.

Zweck des Verfahrens ist die Gewinnung von Farben, die vermöge ihrer grossen Lichtechtheit und Beständigkeit im Stande sind, Cochenille, Orleans und Orseille in der Färberei und Druckerei zu ersetzen.

Das Verfahren zerfällt in zwei Theile:

1. Darstellung und Trennung der beiden Disulfosäuren;
2. Herstellung der Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen.

1. Darstellung der Disulfosäuren.

Es werden z. B. 10 kg β-Naphtol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt. Von den gebildeten Disulfosäuren werden die Natriumsalze dargestellt und getrocknet. Hierbei entstehen zwei isomere β-naphtoldisulfosaure Natriumsalze, die sich leicht durch Spiritus von 80 bis 90° Tralles trennen lassen. Zur Trennung beider wird das Gemenge mit 3 bis 4 Thln. Spiritus digerirt, das unlösliche Salz, welches wir als Salz R bezeichnen, abfiltrirt und getrocknet. Das gelöste Salz (wir bezeichnen es als Salz G) wird eingedampft und getrocknet. Während nun Salz R die rothen Nuancen liefert, erhält man mit Salz G gelbe, und es liegt ganz in unserer Hand, durch die entsprechenden Diazoverbindungen bestimmte Nuancen zu erzielen.

2. Darstellung der Farbstoffe.

I. Ponceau R.

Es werden z. B. 6,5 kg Xylidin in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen 4,5 kg salpetrigsaures Kali von 100 Proc. hinzugesetzt. Die Lösung des auf diese Weise entstandenen Diazoxylolchlorids wird nun in eine Lösung von 20 kg disulfosaurem Salz R in 200 kg Wasser und 10 kg Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. gegossen, wobei sich der Farbstoff als hellrothe Paste abscheidet.

Der Farbstoff wird durch Umlösen und Fällen mit Salz rein erhalten und getrocknet als Natrium- oder Kaliumsalz in den Handel gebracht. Es bildet ein hellrothes Pulver, färbt Seide und Wolle wie Cochenille und ist ebenso wasch- und lichtecht wie diese.

II. Ponceau R R.

Durch Anwendung des Amidoäthylxylols in gleicher Weise wie oben erhalten wir einen Farbstoff, der Seide und Wolle schöner roth und ebenso echt wie Cochenille färbt.

III. Bordeaux R.

Durch Ersetzung des Xylidins in oben genanntem Verfahren durch Naphtylamin erhalten wir einen Farbstoff, der ein sattes Bordeauxroth liefert und ein durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichneter Farbstoff ist.

IV. Orangegelb.

5 Thle. Anilin werden, wie angegeben, in die Diazoverbindung übergeführt, und diese lässt man auf 20 Thle. Salz G in 200 Wasser und 10 Salmiakgeist einwirken. Hierbei entsteht ein gelber Farbstoff, der etwas röther wie Phosphin färbt und dabei vollständig echt ist.

V. Bordeaux G.

Wenn wir im Verfahren IV das Anilin durch Naphtylamin ersetzen, entsteht ein Farbstoff, der ein gelbes Bordeauxroth liefert wie III.

VI. Ponceau G.

Wenn wir im Verfahren IV das Anilin durch Amidoäthylxylol ersetzen, entsteht ein Farbstoff, welcher gelbponceau färbt.

Patentansprüche:

1. Die Erzeugung der Disulfosäuren des β-Naphtols, und
2. Die Herstellung rother, gelber und brauner Farbstoffe, welche

entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen in beschriebener Weise, erzeugt aus Anilin, Toluidin und Xylidin, aus den durch Einführung von Methyl und Aethyl in diese Amine entstehenden höheren Homologen und aus dem Naphtylamin.

Nr. 4186. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen.

Fr. Grässler in Cannstatt.

Vom 12. Mai 1878.

Die Salze des Amidoazobenzols (Azodiphenyldiamin, Amidodiphenylimid) und ebenso des Amidoazotoluols, deren Bereitung, vorzugsweise durch Behandeln von Anilin oder Toluidin mit Salpetersäure, bekannt ist, können, wiewohl gelb färbend, keinen für die Zwecke der Färberei praktisch brauchbaren Farbstoff abgeben, weil sie, wie von Herrn Martius für das Amidodiphenylimid nachgewiesen und von mir auch bei dem Amidazotoluol gefunden worden ist,

1. sich in den wässerigen Lösungen zu leicht zersetzen;
2. schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr bei erhöhter, z. B. bei dem Dämpfen der damit gefärbten oder bedruckten Faserstoffe, zum grossen Theil wieder wegsublimiren.

Ich habe nun gefunden, dass bei den Sulfosäuren dieser Basen diese Uebelstände wegfallen, und diese Sulfosäuren somit brauchbare gelbe Farbstoffe abgeben, dass aber solche auf die gewöhnliche Weise durch Anwendung von englischer oder einem Gemisch von englischer und rauchender Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwer zu erhalten sind. Ich stelle besagte Sulfosäuren durch Einwirkung von 3 bis 5 Thln. stark rauchendem Vitriolöl auf 1 Thl. Azoamidosalz (vorzugsweise salzsaures Amidoazobenzol) bei gewöhnlicher Temperatur oder sehr mässiger 90 bis 100° nicht überschreitender Erwärmung, Auswaschen oder Neutralisiren der überschüssigen Säure, Lösen in Alkali und Abdampfen oder Belassen in Teigform her, und bringe die Farbstoffe in dieser Form oder als trockenes, wasserlösliches Pulver in den Handel.

Unter der Bezeichnung Amidoazobenzol verstehe ich dasjenige Benzolderivat von der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{11}N_3 = C_{12}H_9(NH_2)N_2,$$

welches auf mehrfache Weise entstehen kann, jedoch vorzugsweise aus Anilin durch Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. durch Einwirkung von Nitriten auf Anilinsalze sich bildet und die Eigenschaft besitzt, mit Säuren Salze zu bilden, im Gegensatz zu dem damit isomeren Diazoamidobenzol,

$$(C_6H_5)N_2 . NH(C_6H_5),$$

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

worunter ich diejenige Modification der Diazoamidoverbindungen des Benzols verstehe, welche sich nicht direct mit den Säuren verbindet, vielmehr durch dieselbe zersetzt wird.

Wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin bezw. von Salzen dieser Körper auf einander in der Weise geschieht, dass das Reactionsproduct sogleich isolirt wird, ohne dass man es Bedingungen aussetzt, welche seine Umsetzung in Gegenwart von Anilin veranlassen, so bildet sich ausser Diazobenzol vorzugsweise das genannte Diazoamidobenzol, während bei längerem Contact des Productes mit Anilin oder Anilinsalzen, überhaupt bei energischer und länger andauernder Einwirkung in Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin das Amidoazobenzol entsteht, und zwar sowohl direct, als in secundärer Weise durch Umsetzen des Diazoamidobenzols in eben dieses Amidoazobenzol.

Demgemäss richte ich meine Darstellungsmethode so ein, dass dieser letztere Körper in möglichst vollständiger Weise gebildet wird.

Um ein Beispiel zu geben, wie ich dabei verfahre, wenn ich Nitrite in Anwendung bringe, so vermische ich je ein Gewichtstheil Anilin und Anilinchlorhydrat mit einem halben Theil Natriumnitrit, letzteres in wässeriger Lösung, unter Umrühren, so dass sämmtliche salpetrige Säure mit dem Anilin in Verbindung tritt. Bei dem Processe wird Wärme frei, welche ich durch successives Mischen der Substanzen und sonstige Regulirung mässige, wobei ich über 50 bis 60° C. nicht hinausgehe.

Das Gemisch überlasse ich unter zeitweiligem Umrühren sich selbst, bis eine herausgenommene Probe mich nach Maassgabe der oben bezeichneten Eigenschaft des Amidoazobenzols überzeugt, dass dessen Bildung vollendet ist. Dies kann je nach der eingehaltenen Temperatur und den angewendeten Mengen in einigen Stunden der Fall sein oder auch ein paar Tage dauern.

Das Product der Einwirkung wird nun mit einem Ueberschuss von Salzsäure und dann mit Wasser versetzt, das als Chlorhydrat in Lösung gehende, nicht in Verbindung getretene Anilin wiedergewonnen und das sich ausscheidende salzsaure Amidoazobenzol getrocknet. Es stellt in diesem Zustande ein krystallinisches, röthlich bis blauviolettes Pulver vor, das an Wasser leicht Säure abgiebt.

Zur Darstellung des Amidoazotoluols, wozu ich stets flüssiges Toluidin verwende, verfahre ich ganz analog, sowie auch, wenn ich Gemische von Anilin und dessen Homologen verarbeite.

An das hier beschriebene Verfahren, welches brauchbare praktische Resultate giebt, wünsche ich mich jedoch keineswegs allein zu binden, indem es ja nahe liegt, dass man auch durch Einleiten von salpetriger Säure in Anilin unter den die Bildung des Amidoazobenzols begünstigenden Bedingungen den gleichen Zweck erreicht, und da man die Methoden der Darstellung auch sonst noch variiren kann; sondern ich beziehe

meinen Patentanspruch auf das Amidoazobenzol und dessen Homologe überhaupt, insofern der auf die eine oder andere Weise hergestellte Körper nur die von mir angegebene Zusammensetzung und die beschriebenen Eigenschaften besitzt, welche sie für die Umwandlung in Sulfosäuren geeignet machen.

Das Färben geschieht in schwach saurem Bade, und zwar erhalte ich mit der Amidoazobenzolsulfosäure kanariengelbe, mit der Amidoazotoluolsulfosäure gelbe, ins Orange ziehende Töne, ferner aus ersterer, mit blau oder blaugrün gemischt, grün, mit letzterer in Mischung mit roth gelblichroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung und Anwendung der Amidoazobenzol- und Amidoazotoluolsulfosäuren.

Nr. 5411. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline).

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim.

Vom 12. März 1878.

Unsere Erfindung bezweckt die Darstellung einer neuen Gruppe von rothen und braunen Naphtalinfarbstoffen, deren Zusammensetzung sich durch die Bezeichnung „Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline" ausdrücken lässt.

Zur Darstellung dieser Verbindungen schlagen wir den Weg ein, welchen in neuerer Zeit die Arbeiten von Peter Griess eröffnet haben: den der Umwandlung der Diazokörper in Derivate der Azokohlenwasserstoffe.

Durch die Untersuchungen von Griess, A. W. Hofmann, Kekulé, Baeyer u. A. ist es bekannt, dass sich die Diazoverbindungen, Atom für Atom, mit den primären und tertiären Monaminen, den Metadiaminen und Phenolen unter geeigneten Bedingungen zu beständigen Azoverbindungen umlagern. Von der unabsehbaren Reihe der auf diesem Wege darstellbaren Azokörper sind einige bereits als Farbstoffe zu praktischer Bedeutung gelangt, und besonders bei den Sulfosäuren der Phenolclasse hat man hervorragende Färbeeigenschaften angetroffen.

Für diese Darstellungen hat man sich vorzugsweise der Benzoldiazoverbindungen bedient, und durch deren Combination mit dem Phenol, dem Resorcin, dem Naphtol und den Naphtolsulfosäuren gelbe und orangerothe Farbstoffe erzeugt.

Das Diazonaphtalin ist bisher nicht in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen worden, und Farbstoffe, welche ganz der Naphtalinreihe angehören und aus der Combination der Naphtalindiazoverbin-

dungen mit den Naphtolen und Naphtolsulfosäuren hervorgehen, finden sich nirgends erwähnt.

Wir haben diese Lücke ausgefüllt, in den Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline rothe und braune Farbstoffe von praktischer Verwendbarkeit angetroffen, und die folgenden von der Theorie vorgezeichneten Methoden zu ihrer Darstellung angewendet.

Erste Methode.

Naphtylamin wird in bekannter Weise durch salpetrige Säure in seine Diazoverbindung übergeführt und gleiche Molecüle des erhaltenen Diazokörpers und eines der beiden isomeren Naphtole werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man die aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit bereitete Auflösung des Diazonaphtalinchlorids in eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung des Naphtols nach und nach einträgt, bis die sofort eintretende Fällung nicht mehr zunimmt. Bis zum Schluss der Operation erhält man die Flüssigkeit alkalisch, dann säuert man dieselbe schwach an und filtrirt den Niederschlag des Oxyazonaphtalins. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{10}H_7N=NCl}_{\text{Diazonaphtalinchlorid}} + \underbrace{C_{10}H_7OK}_{(\alpha\beta)\text{Naphtolkalium}} = \underbrace{C_{10}H_7N=NC_{10}H_6(OH)}_{(\alpha\beta)\text{Oxyazonaphtalin}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium.}}$$

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag durch Erwärmen mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt auf dem Wasserbade in seine Sulfosäure übergeführt; nach beendigter Einwirkung löst sich die Mischung klar in Wasser.

Man entfernt die Schwefelsäure in üblicher Weise, z. B. durch Zusatz von Kalkmilch, und wandelt die Sulfosäure in ihr Natriumsalz um, das man durch Abdampfen in fester Form erhalten kann. Auf diesem Wege entstehen aus den beiden isomeren Naphtolen, dem α-Naphtol und dem β-Naphtol, entsprechend isomere Oxyazonaphtalinsulfosäuren, welche man als α- und β-Oxyazonaphtalinsulfosäuren bezeichnen kann.

Zweite Methode.

Naphtylamin wird in seine Diazoverbindung verwandelt, und gleiche Molecüle des erhaltenen Diazokörpers und einer der beiden isomeren Naphtolsulfosäuren werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Die Darstellung verläuft wie bei unserer ersten Methode. Die Auflösung des Diazonaphtalinchlorids wird in eine kalte und stark alkalische Auflösung der Naphtolsulfosäuren eingetragen, bis keine fernere Farbstoffbildung erkennbar ist. Die alkalische Mischung wird

schliesslich angesäuert, der entstandene Niederschlag filtrirt und in das Natronsalz der Oxyazonaphtalinsulfosäuren übergeführt.

Unter „Naphtolsulfosäuren" verstehen wir das sich aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Naphtole bei mehrstündigem Erwärmen auf ungefähr 100° C. bildende Gemisch von Mono- und Disulfosäuren der Naphtole. Folgende Reactionen finden statt:

1. $\underbrace{C_{10}H_7N = NCl}_{\text{Diazonaphtalinchlorid}} + \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)ONa}_{(\alpha\beta)\text{ Naphtolmonosulfosaures Natrium}}$

$= \underbrace{C_{10}H_7N = NC_{10}H_5(SO_3Na)OH}_{(\alpha'\beta)\text{ Oxyazonaphtalinmonosulfosaures Natrium}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium.}}$

2. $\underbrace{C_{10}H_7N = NCl}_{\text{Diazonaphtalinchlorid}} + \underbrace{C_{10}H_5(SO_3Na)_2ONa}_{(\alpha\beta)\text{ Naphtoldisulfosaures Natrium}}$

$= \underbrace{C_{10}H_7N = NC_{10}H_4(SO_3Na)_2OH}_{(\alpha\beta)\text{ Oxyazonaphtalindisulfosaures Natrium}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatrium}}$

Dritte Methode.

Die Sulfosäuren des Naphtylamins, $C_{10}H_6(SO_3H)NH_2$, werden in ihre entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt und zu gleichen Molecülen mit α-Naphtol oder β-Naphtol combinirt, wobei folgende Reaction eintritt:

$$\underbrace{C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{SO_3}{>}}N}_{\text{Diazosulfoxylnaphtalin}} + \underbrace{(\alpha\beta)\,C_{10}H_6(SO_3Na)ONa}_{\text{Naphtolsulfos. Natrium}}$$

$$= \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)N = NC_{10}H_5(SO_3Na)OH}_{(\alpha\beta)\text{ Oxyazonaphtalinsulfosaures Natrium.}}$$

Bekanntlich lassen sich die erwähnten Sulfosäuren des Naphtylamins auf verschiedenen Wegen erhalten, wie z. B. durch die directe Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtylamin, ferner aus dem Nitronaphtalin durch Digestion mit schwefligsaurem Ammoniak und aus den Nitronaphtalinsulfosäuren (welche ihrerseits sowohl aus dem Nitronaphtalin, wie aus den Naphtalinsulfosäuren entstehen) durch die gewöhnlichen Reductionsmethoden.

Diese Naphtylaminsulfosäuren sind seit geraumer Zeit durch die Arbeiten von Piria und Laurent bekannt und neuerdings von Schmidt und Schaal (Ber. 1877, S. 1367) und von Cleve (Ber. 1877, S. 1722) eingehender untersucht worden. Dieselben stellen eine Reihe isomerer Sulfosäuren dar, welche sich hauptsächlich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser von einander unterscheiden.

Einige derselben, wie z. B. die Naphthionsäure von Piria, sind äusserst schwer löslich in Wasser, während andere sich durch grosse Löslichkeit auszeichnen. Sämmtliche Modificationen lassen sich in Diazoverbindungen überführen und zur Farbstoffdarstellung anwenden.

Die entstehenden Oxyazonaphtalinsulfosäuren zeigen dann ähnliche Löslichkeitsunterschiede. Die besten Resultate hinsichtlich der Qualität des erzeugten Farbstoffes haben wir mit β-Naphtol und der Naphthionsäure oder den schwer löslichen Naphtylaminsulfosäuren erzielt.

Als Beispiele führen wir nachstehende Darstellungsmethoden an:

1 Gewichtstheil Nitronaphtalin wird in ein Gemisch von 2 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die entstandene Lösung bis zur völligen Umwandlung des Nitronaphtalins auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Thln. Wasser verdünnte Lösung der Nitronaphtalinsulfosäuren wird in bekannter Weise durch Eisen reducirt, und die Mischung der entstandenen Naphtylaminsulfosäuren durch Uebersättigen mit Kalkmilch und Filtriren in deren Kalksalze übergeführt. Aus den zweckmässig durch Eindampfen concentrirten Lösungen wird die schwer lösliche Modification der Naphtylaminsulfosäuren durch Salzsäurezusatz abgeschieden und von den leicht löslichen Sulfosäuren durch Filtration getrennt.

Die schwer lösliche Sulfosäure wird durch Natriumnitrit in die gleichfalls schwer lösliche Diazoverbindung übergeführt und letztere in kleinen Antheilen in eine kalte und bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltende β-Naphtollösung eingetragen, bis sich keine fernere Zunahme des Farbstoffniederschlages zeigt.

Das sich krystallinisch abscheidende dunkelrothe Natronsalz der β-Oxyazonaphtalinsulfosäure wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. In derselben Weise verfährt man bei der Verwendung der schwer löslichen Naphtylaminsulfosäure, welche man durch mehrstündiges Erwärmen von 1 Gewichtstheil Naphtylamin mit 3 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt bei 70 bis 80° C. darstellt und durch Eintragen in 20 Thle. Wasser und Filtriren von der gleichzeitig entstehenden, leicht löslichen Sulfosäure getrennt erhalten kann. Bei der Verarbeitung der leicht löslichen Naphtylaminsäuren entstehen die leicht löslichen Alkalisalze der entsprechenden Farbstoffsäuren.

Zur Abscheidung des Farbstoffes in fester Form fällt man die Lösungen durch Kochsalz oder übersättigt dieselben mit Salzsäure und führt die sich abscheidende Sulfosäure in ihre Natronsalze über.

Vierte Methode.

Die Naphtylaminsäuren werden diazotirt und mit gleichen Molecülen der α- oder β-Naphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt.

Auf diesem Wege entstehen die Bisulfosäuren der Oxyazonaphtaline:

$$\underbrace{C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{SO_3}{}}>N}_{\text{Diazosulfoxyl-naphtalin}} + \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)ONa}_{(\alpha\beta)\text{Naphtolmonosulfosaures Natrium}}$$

$$= \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)N = NC_{10}H_5(SO_3Na)OH}_{(\alpha\beta)\text{Oxyazonaphtalinbisulfosaures Natrium.}}$$

Fünfte Methode.

Wird in den vorstehenden Darstellungsmethoden das Naphtol durch Dioxynaphtalin ersetzt, so entstehen die entsprechenden Sulfosäuren des Dioxyazonaphtalins:

$$C_{10}H_7N = NC_{10}H_5(OH)_2,$$

welche den wesentlichen Farbstoffcharakter der entsprechenden Naphtolfarbstoffe in sich tragen.

Wir bemerken schliesslich, dass wir ebenfalls Gemische der verschiedenen Naphtole und Naphtolsulfosäuren zur Farbstoffdarstellung nach den angegebenen Methoden benutzen können, und uns nicht an die angeführten Gewichtsverhältnisse sowie Temperaturangaben binden.

Patentanspruch: Die im Vorstehenden erwähnten verschiedenen Darstellungsmethoden der Oxyazonaphtalinsulfosäuren behufs Erzeugung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe.

Nr. 6034. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung aromatischer Diazoverbindungen unter Anwendung der sogenannten Bleikammerkrystalle.

Pabst u. Girard in Paris.

Vom 17. December 1878.

Nach diesem Verfahren wird beispielsweise Sulfanilsäure in Alkohol suspendirt, direct mit Bleikammerkrystallen erhitzt, Toluidin in Essigsäure oder Benzol unter Abkühlung mit gasförmigem Nitroxylchlorid behandelt, das man durch Destillation von Bleikammerkrystallen mit Chlornatrium erhält etc.

Patentanspruch: Die Anwendung von Bleikammerkrystallen oder den aus letzteren in der angegebenen Weise dargestellten Nitroxylverbindungen des Chlors, Broms, der Essigsäure und der Salpetersäure zur Umwandlung von aromatischen Amidoverbindungen in aromatische Diazo- oder Amidodiazoverbindungen.

Nr. 6715. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von rothen und gelben Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins.

Z. Roussin u. A. F. Poirrier in Paris.

Vom 19. November 1878.

Das Nitranilin, wie man es nach den bekannten Methoden, speciell nach dem Hofmann'schen Verfahren durch die Einwirkung von Alkalien auf nitrirtes Acetanilid erhält, wird zunächst in das Diazoderivat übergeführt, indem man es in äquivalenten Mengen mit einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Natron unter Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure vermengt. Durch Einwirkung eines Diazoderivats auf verschiedene Körper erzeugen wir rothe, gelbe und orangefarbene Farbstoffe.

1. Naphthionroth.

Dieser Farbstoff wird durch einfaches Vermischen einer wässerigen Lösung eines Aequivalentes der Diazoverbindung des Nitranilins mit einem Aequivalent Naphthionsäure, welche in einem Ueberschuss einer wässerigen Aetznatronlösung aufgelöst ist, erhalten.

Der Farbstoff wird mittelst Kochsalz gefällt und so in das Natriumsalz übergeführt.

In gleicher Weise kann man ihn in jedes andere Salz überführen, z. B. in das Kalksalz, indem man das Natronsalz durch Chlorcalcium zersetzt, in das Ammoniaksalz, indem man zunächst mittelst Schwefelsäure den Farbstoff fällt und dann mit Ammoniak behandelt.

Die bei diesem Verfahren angewendete Naphthionsäure ist der von Piria entdeckte Körper, der in der Wissenschaft auch die Bezeichnung Amidonaphtylsulfosäure führt.

2. Orangefarbene Farbstoffe.

Dieselben werden auf verschiedenen Wegen erhalten:

Erstens dadurch, dass man in der Kälte zwei Lösungen auf einander einwirken lässt, von denen die erste ein Aequivalent des Diazoderivats des Nitranilins, die andere ein Aequivalent α- oder β-Naphtol enthält, dem die zur Auflösung nothwendige Menge Aetznatron zugefügt war. Dieser Farbstoff ist im Wasser unlöslich, kann aber in concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 150° aufgelöst werden.

Man kann diesen Farbstoff auch dadurch herstellen, dass man zwei wässerige Lösungen kalt vermischt, von denen die erstere ein Aequivalent des Diazoderivats des Nitranilins, die zweite ein in die

Sulfoverbindung durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei 170° übergeführtes α- oder β-Naphtol enthält.

3. Gelbe Farbstoffe.

Dieselben werden erhalten, indem man in der Kälte zwei wässerige Lösungen auf einander einwirken lässt, von denen die eine ein Aequivalent des Diazoderivats des Nitranilins, die andere ein Aequivalent Phenol in alkalischer Lösung enthält. In der Form seines Natronsalzes krystallisirt dieser Farbstoff äusserst leicht. Das Phenol kann auch durch sein Sulfoderivat ersetzt werden, was ein löslicheres Product ergiebt. Ersetzt man es durch Resorcin, so erhält man einen Farbstoff von grösserem Färbevermögen.

Gleiche Aequivalente des Diphenylamins und des Diazoderivats des Nitranilins reagiren unmittelbar auf einander in Gegenwart von Wasser und erzeugen einen gelben Farbstoff, den man auswäscht und in das Natronsalz überführt.

Die Diazoderivate des Nitronaphtylamins oder Nitrotoluidins und Nitroxylidins vereinigen sich mit den obigen Substanzen in derselben Weise, wie die Diazoderivate des Nitranilins und liefern analoge Farbstoffe.

Dieser Process ist auch auf die verschiedenen isomeren Nitraniline anwendbar.

Patentanspruch: Das vorbeschriebene Verfahren zur Herstellung rother, orangefarbener und gelber Farbstoffe durch die Reaction des Diazoderivats der Nitraniline und Naphthionsäure, α- und β-Naphtol oder deren Sulfoverbindung, Phenol oder dessen Sulfoverbindung, Resorcin und Diphenylamin, wobei das Diazoderivat des Nitranilins auch durch die analoge Verbindung des Nitronaphtylamins, Nitrotoluidins und Nitroxylidins ersetzt werden kann.

Nr. 7094. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen.

Fr. Grässler in Cannstatt.

Zusatzpatent zu Nr. 4186. — Vom 13. Februar 1879.

Statt bei der Bereitung der genannten Farbstoffsäuren in der beschriebenen Weise von dem Amidoazobenzol auszugehen und dieses in die Sulfosäure überzuführen, kann ich auch von den Sulfosäureverbindungen derjenigen Körper ausgehen, von denen das Amidoazobenzol derivirt. Statt also beispielsweise das Anilin zunächst auf Amidoazobenzol zu verarbeiten, wie in meiner Hauptbeschreibung angegeben, stelle ich in bekannter Weise die Sulfanilsäure,

$$(C_6H_4 . NH_2 . SO_3H),$$

dar; aus dieser durch Behandeln mit gleichen Molecülen Natriumnitrit und Chlorwasserstoff bezw. durch Einleiten von salpetriger Säure, die ebenfalls bekannte Diazobenzolsulfosäure ($C_6H_4 . N_2 . SO_3H$).

Diese nun vermische ich in gesättigter Lösung oder sonst geeignetem Zustande mit einem Ueberschuss von Anilin und überlasse das Gemisch sich selbst unter zeitweiligem Umrühren bis nach derselben Analogie, wie dies bei den basischen Körpern der Fall ist, als Endproduct die vorgenannte Amidoazobenzolsulfosäure fertig gebildet erscheint. Ich befreie den Körper durch Behandeln mit Salzsäure von dem überschüssig angewendeten Anilin und fälle mit Kochsalz die Sulfosäure aus, deren weitere Behandlung dann, wie in der Hauptbeschreibung angegeben, geschehen kann. Dieselbe Behandlungsweise findet bei Anwendung der Homologen des Anilins bezw. Benzols statt. Im Uebrigen beschränke ich mich nicht auf das hier beschriebene Verfahren; was ich als neu beanspruche, ist die Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren auch vermittelst der Sulfanilsäure und deren Derivate.

Nr. 7217. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen des Phenols, der Naphtole und deren Aether.

Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatzpatent zu Nr. 3229. — Vom 3. December 1878.

Statt der im Patent Nr. 3229 angegebenen Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen können auch die Diazoverbindungen der Phenole, der Benzolreihe und deren durch Einführung von Methyl und Aethyl entstehende Aether, sowie auch die Diazoverbindungen der Naphtole und deren durch Einführung von Methyl und Aethyl entstehende Aether in der im Patent beschriebenen Weise zur Herstellung von wasch- und lichtechten Farben verwendet werden.

Die Diazoverbindungen der Phenole und ihrer Aether entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindungen der Phenole und deren Aether.

Die Amidophenole werden aus den Nitrophenolen durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure oder Eisen und Salzsäure in bekannter Weise dargestellt. Ebenso entstehen aus den Nitrophenoläthern (dargestellt aus Nitrophenolkalium und Bromäthyl oder Brommethyl) in gleicher Weise die Amidophenoläther; als bekannte Beispiele führen wir an Amidophenoläthyläther oder Amidophenetol, Amidophenolmethyläther oder Amidoanisol.

Diese Diazoverbindungen werden genau in derselben Weise dargestellt, wie die Diazoverbindungen der Benzolreihe.

Folgende Formel erläutert die Bildung:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} HCl + HCl + NaNO_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\N\end{cases} = N.Cl + NaCl + 2H_2O.$$

Salzsaures Amidophenol, Salzsäure und Natriumnitrit geben Diazophenolchlorid, Kochsalz und Wasser. Zum Beispiel 6,5 kg Amidophenol werden in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 200 kg Wasser gelöst und unter Abkühlen 4,5 kg Natriumnitrit der Lösung zugesetzt. Ersetzen wir in dieser Vorschrift das Amidophenol durch 7 kg Amidokresol, so resultirt das Diazokresol; aus Amidonaphtol entsteht das Diazonaphtol.

Ebenso benutzen wir an Stelle des Amidonaphtols bezw. Amidophenols die oben erläuterten Aether.

Die Farbstoffe entstehen genau in derselben Weise, wie im Patent Nr. 3229 beschrieben und werden nach derselben Vorschrift dargestellt.

Es treten hier nur an Stelle von Anilin, Xylidin etc. die Amidophenole und deren Aether bezw. die Amidonaphtole und deren Aether.

Es werden z. B. 7,2 kg Amidophenetol in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen 4,5 kg salpetrigsaures Natron hinzugesetzt. Die Lösung des auf diese Weise entstandenen Diazophenetolchlorids wird nun in eine Lösung von 20 kg disulfosaurem Salz R (Patent Nr. 3229, I.) in 200 kg Wasser und 10 kg Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. gegossen, wobei sich der Farbstoff ausscheidet.

Der Farbstoff wird durch Umlösen und Fällen mit Salz rein erhalten und getrocknet als Kalium- oder Natriumsalz in den Handel gebracht.

Während die Diazophenole rothgelbe Farbstoffe liefern, geben die Diazophenoläther rothe bis blaurothe Nuancen. Die Diazonaphtoläther dagegen geben rothviolette bis violette Farbstoffe.

Wir sind nach unserem Verfahren in den Stand gesetzt, durch Combination der genannten Diazoverbindungen mit den beiden β-naphtoldisulfosauren Salzen (Salz R oder G) eine grosse Anzahl neuer rother bis violetter Farbstoffe darzustellen.

Patentanspruch: Die Herstellung von Farbstoffen, welche entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des β-Naphtols auf die Diazoverbindungen der Phenole und Naphtole und deren Aether.

Nr. 9384. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen.

Fr. Grässler in Cannstatt.

Zusatzpatent zu Nr. 4186. — Vom 28. September 1879.

Statt des im Patent Nr. 4186 zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und der Homologen angegebenen „stark rauchenden Vitriols“

kann auch Schwefelsäureanhydrid allein verwendet werden. Dem Anhydridgehalt entsprechend kommen dann weniger Gewichtstheile Säure in Anwendung. Ebenso können — ganz oder theilweise — auch Verbindungen oder Gemische von Schwefelsäureanhydrid mit anderen Körpern, sofern sie das Anhydrid in einer für diesen Sulfosäureprocess geeigneten Form enthalten, in Anwendung kommen. Als Beispiel führe ich die Verbindung wasserfreier Schwefelsäure mit Chlorwasserstoff, das „Schwefelsäurechlorhydrin" (SO_3HCl) an, welches ebenfalls zur Darstellung meiner Sulfosäuren verwendet werden kann, indem man diese Flüssigkeit mit dem Amidoazobenzol mischt, bezw. von dem Amidoazobenzol oder dessen Salzen in einem solchen Verhältniss darin so viel allmälig einträgt, als dieselbe davon aufzunehmen vermag, und das Gemisch hierauf mässig erwärmt, bis nach früher angegebenen Kriterien die Bildung der Sulfosäure als vollendet erscheint. Gleiches kann mit den Amidoazoverbindungen der Homologen des Benzols geschehen.

Patentanspruch: Die Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen auch vermittelst Schwefelsäureanhydrid für sich oder in einer für den Sulfosäureprocess geeigneten Verbindung oder Mischung mit anderen Körpern.

Nr. 12451. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 3. Januar 1879.

Unser Verfahren bezweckt die Darstellung von rothen und violetten Azofarbstoffen, welche sich durch die Einwirkung von Diazoanisolen und deren Sulfosäuren auf die Naphtole und deren Sulfosäuren bilden.

Unter „Anisole" verstehen wir die Aetherarten der Phenole und insbesondere die von dem Phenol und dessen Homologen, sowie die von den Naphtolen abgeleiteten Verbindungen.

„Diazoanisole" nennen wir die Diazokörper, welche sich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure aus den Amidoderivaten der Anisole darstellen lassen.

Werden in den letzteren die Anisole durch deren Sulfosäuren ersetzt, so entstehen die Sulfosäuren der Diazoanisole.

Bekanntlich schliessen sich die Diazoanisole in ihrem chemischen Verhalten den Diazoderivaten der Kohlenwasserstoffe an; neu ist es dagegen, dass sie auch unter denselben Bedingungen auf Amine und Phenole unter Bildung von Azofarbstoffen einwirken.

In vorliegender Beschreibung beschränken wir uns auf die nachstehend besonders namhaft gemachten Combinationen von Diazoani-

solen und Diazoanisolsulfosäuren mit den Naphtolen und den Naphtolsulfosäuren, und bemerken, dass durch den wesentlichen Einfluss der Aethergruppen auf Farbe und Beständigkeit sich die Anisolfarbstoffe vortheilhaft von den bereits bekannten Farbstoffen unterscheiden, welche aus den Diazoderivaten der entsprechenden Phenole oder Kohlenwasserstoffe dargestellt werden. So entstehen rothe, cochenilleähnliche Farbstoffe aus den Diazoverbindungen der Phenol- und Kresoläther, und violette, orseilleähnliche Farbstoffe aus den Naphtoläthern und deren Sulfosäuren, während unter analogen Bedingungen orangegelbe Farbstoffe aus dem Diazobenzol und Diazotoluol, sowie rothe Farbstoffe aus Diazonaphtalin erhalten worden sind.

Im Nachstehenden machen wir die Verbindungen einzeln namhaft, auf welche sich unser Verfahren bezieht.

I. Diazoanisole.

Zur Darstellung derselben bedienen wir uns folgender Amidoverbindungen der Anisole:

1. $C_6H_4NH_2(O.CH_3)$, Amidophenolmethyläther, Amidoanisol oder Anisidin;
2. $C_6H_4NH_2(O.C_2H_5)$, Amidophenoläthyläther oder Amidophenetol;
3. $C_6H_4NH_2(O.C_5H_{11})$, Amidophenolamyläther oder Amidophenamylol.

Ferner die entsprechend zusammengesetzten Methyl-, Aethyl- und Amyläther des Amidokresols, $C_7H_6(NH_2)OH$, und der beiden isomeren Amidonaphtole, $(\alpha\beta)C_{10}H_6(NH_2)OH$.

Vorstehende Verbindungen sind zum Theil bekannt, zum Theil nach bekannten Methoden darstellbar.

II. Diazoanisolsulfosäuren.

Zur Darstellung dienen nachstehende Amidoverbindungen:

1. $C_6H_3(SO_3H)NH_2(O.CH_3)$, Anisidinsulfosäure;
2. $C_6H_3(SO_3H)NH_2(O.C_2H_5)$, Amidophenetolsulfosäure;
3. $C_6H_3(SO_3H)NH_2(O.C_5H_{11})$, Amidophenamylolsulfosäure.

Ferner die nachstehend zusammengesetzten Methyl-, Aethyl- und Amyläther der Amidokresolsulfosäure, $C_7H_5(SO_3H)(NH_2)OH$, und der Amidonaphtolsulfosäure, $C_{10}H_5(SO_3H)(NH_2)OH$.

Die Darstellung dieser neuen Verbindungen findet sich bei den Beispielen zur Farbstoffdarstellung angegeben.

Farbstoffcombinationen.

Aus der Combination von je 1 Mol. der unter I. und II. namhaft gemachten Diazokörper mit je 1 Mol. der Naphtole und der Naphtolsulfosäuren lassen sich in bereits hinlänglich bekannter Weise rothe

und violette Azofarbstoffe erzeugen. Wir beschränken unsere Ansprüche auf die folgenden.

I. Farbstoffe aus Diazoanisolen.

1. Aus Anisidin und β-Naphtolmonosulfosäure,

$$C_6H_4(O.CH_3)N = N.\beta C_{10}H_5(SO_3Na)OH.$$

2. Aus Amidophenetol und β-Naphtolmonosulfosäure,

$$C_6H_4(O.C_2H_5)N = N.\beta C_{10}H_5(SO_3Na)OH.$$

Ferner die entsprechenden Combinationen der β-Naphtolmonosulfosäure mit den anderen, vorstehend namhaft gemachten Diazoanisolen.

II. Farbstoffe aus Diazoanisolsulfosäuren.

1. Aus Anisidinsulfosäure und β-Naphtol,

$$C_6H_3(SO_3Na)(O.CH_3)N = N.\beta C_{10}H_6OH.$$

2. Aus Anisidinsulfosäure und β-Naphtolmonosulfosäure,

$$C_6H_3(SO_3Na)(O.CH_3)N = N.\beta C_{10}H_5(SO_3Na)OH.$$

3. Aus Anisidinsulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure,

$$C_6H_3(SO_3Na)(O.CH_3)N = N.C_{10}H_4(SO_3Na)_2OH.$$

Ferner die entsprechenden Combinationen der anderen vorstehend namhaft gemachten Diazoanisolsulfosäuren mit dem β-Naphtol, der β-Naphtolmonosulfosäure und der β-Naphtoldisulfosäure.

Beispiele der Farbstoffdarstellung.

I. Farbstoffe aus Diazoanisolen.

Scharlachrothe Farbstoffe, welche wir „Anisolroth" nennen, erhalten wir folgendermaassen:

10 kg Anisidin werden mit 30 kg concentrirter Salzsäure in 200 Liter Wasser gelöst und durch allmäligen Zusatz einer wässerigen Lösung von 5,61 kg reinem Natriumnitrit (oder der äquivalenten Menge freier salpetriger Säure oder eines salpetrigsauren Salzes) in salzsaures Diazoanisol übergeführt. Bei dem Eintragen dieser Lösung in eine bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltende Auflösung von 18,20 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron scheidet sich das „Anisolroth" in Form eines rothen Niederschlages aus. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet.

Statt des Diazoanisols können die äquivalenten Mengen der anderen vorstehend namhaft gemachten Amidoanisole in derselben Weise mit der β-Naphtolmonosulfosäure combinirt werden.

In dieser Weise entstehen scharlachrothe Farbstoffe aus den Phenol- und Kresolverbindungen. Die Aether der Amidonaphtole erzeugen violette, orseilleähnliche Farbstoffe.

II. Farbstoffe aus Diazoanisolsulfosäuren.

Die Amidoanisolsulfosäuren sind neu, und wir stellen dieselben wesentlich nach zwei Methoden dar.

Erste Methode:

1 kg Anisidin wird mit 4 kg Schwefelsäure, 1,84 spec. Gew., mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Die Gesammtmenge wird dann in Wasser gelöst, die überschüssige Schwefelsäure in üblicher Weise als Gyps entfernt und durch Zusatz von kohlensaurem Natron das Natronsalz der Anisidinsulfosäure dargestellt.

In derselben Weise lassen sich die Sulfosäuren der anderen, vorstehend namhaft gemachten Amidoanisole erhalten.

Zweite Methode:

1 kg anisolsulfosaures Natron wird in 2 kg Salpetersäure, 1,48 spec. Gew., nach und nach unter Vermeidung zu starker Erhitzung eingetragen. Die krystallinisch sich ausscheidende Nitrosäure wird von der überschüssigen Salpetersäure mechanisch getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten.

Durch die üblichen Reductionsmethoden, wie z. B. mittelst Zinn und Salzsäure, wird daraus die Anisidinsulfosäure dargestellt.

In derselben Weise lassen sich die Sulfosäuren der anderen vorstehend namhaft gemachten Amidoanisole aus den entsprechenden Anisolsulfosäuren erhalten.

Als Beispiel der Farbstoffdarstellung vermittelst der Diazoanisolsulfosäuren wählen wir folgendes:

16,5 kg Anisidinsulfosäure werden in 20 kg concentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser eingetragen und durch Zusatz von 5,61 kg reinem Natriumnitrit (oder der äquivalenten Menge freier salpetriger Säure oder eines salpetrigsauren Salzes) in Diazoanisolsulfosäure übergeführt. Durch Zusatz derselben zu einer bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltenden Auflösung von 11,7 kg β-Naphtol oder 18,2 kg β-Naphtolmonosulfosäure oder 24,7 kg β-Naphtoldisulfosäure scheiden sich die Farbstoffe in Form rother Niederschläge aus. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet.

Statt der Diazoanisolsulfosäure können die äquivalenten Mengen der anderen, vorstehend namhaft gemachten Diazoanisolsulfosäuren in derselben Weise mit dem β-Naphtol und den β-Naphtolmono- und -disulfosäuren combinirt werden.

In dieser Weise entstehen rothe Farbstoffe aus den Phenol- und Kresolverbindungen.

Die Aether der Amidonaphtolsulfosäuren erzeugen violette, orseilleähnliche Farbstoffe.

Patentansprüche:

Die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von gelben und rothen Farbstoffen durch Einwirkung:

1. von Diazoanisolen aus dem Methyl-, Aethyl- und Amyläther des Amidophenols auf β-Naphtolmonosulfosäuren;
2. von Diazoanisolen aus den entsprechenden Aethern des Amidokresols und Amidonaphtols auf β-Naphtolmonosulfosäuren;
3. von Diazoanisolsulfosäuren aus den unter 1. und 2. genannten Anisolen auf die Naphtole, die Naphtolmonosulfosäuren und Naphtoldisulfosäuren, insoweit diese letzteren nicht nach dem durch D. R.-P. Nr. 3229 geschützten Verfahren gewonnen worden sind.

Nr. 14950. Cl. 22. Diazotirverfahren und dessen Weiterführung behufs Farbbildung.

Fr. Grässler in Cannstatt.

Vom 28. November 1880.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser selbst, durch Erhitzen eines aufgedruckten Gemenges von primärem Amin, einem Phenol und Ammoniumnitrit und Natriumnitrit und Ammoniaksalzen. Man erhält beispielsweise ein schönes Roth auf Baumwolle, indem man 144 g β-Naphtol, 121 g Xylidin, 69 g Nitrit in $2^1/_2$ Liter Wasser mit 200 g Stärke zu einem homogenen Kleister verkocht, nach dem Erkalten 60 bis 100 g Salmiak zugiebt, Stoffe mit dieser Mischung imprägnirt, trocknet und dämpft.

Patentanspruch: Diazotirverfahren ohne Anwendung von freien Säuren durch Zusatz von Ammoniumsalzen zu Phenole, Amine und Nitrit enthaltenden Gemengen und nachheriges Erhitzen behufs Farbbildung überhaupt, bezw. Farbbildung auf der Faser.

Nr. 15250. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 22. Januar 1881.

Beispiel. 16,5 kg p-Amidobenzoësäureäthyläther werden in 200 kg Wasser mit 20 kg Salzsäure 20° B. gelöst und unter gutem Kühlen mit 6,9 kg Nitrit versetzt. Das so erhaltene Diazochlorid des

Aethers wird zu einer alkalischen Lösung von 35 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R (D. R.-P. Nr. 3229) hinzugefügt. Der Farbstoff scheidet sich in Form eines gelbrothen Pulvers aus und wird durch Umlösen, Fällen mit Salz und Trocknen rein erhalten.

Als technisch werthvoll sind hervorzuheben die Combinationen von R-Salz mit p-Diazobenzoësäureäther (gelbroth), mit p-Diazozimmtsäureäther (roth), mit p-Diazo-α- und -β-naphtoësäureäther (bläuliches bezw. röthliches Bordeaux).

Patentanspruch: Die Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf die näher beschriebenen Diazoverbindungen der Methyl- und Aethyläther aromatischer Säuren.

Nr. 15649. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangerothen und braunrothen Azofarbstoffen aus Methylnaphtalin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 17. Februar 1881.

Die bei 225 bis 250° siedenden, nicht krystallisirenden Antheile des Steinkohlentheers, welche wesentlich Methyl- und Dimethylnaphtalin enthalten, können in bekannter Weise in Hydroxyl- bezw. Amidoderivate übergeführt und letztere zur Darstellung von Azofarbstoffen verwandt werden.

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung orangerother, rother und braunrother Azofarbstoffe durch Paarung:

1. von Diazomethylnaphtalinsulfosäuren mit β-Naphtol und dessen Sulfosäuren;
2. von Methylnaphtol und dessen Sulfosäuren mit Diazobenzol, -xylol, -naphtalin, -cumol oder -methylnaphtalin oder deren Sulfosäure.

Nr. 16482. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole und Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P. R. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren.

Rudolph Krügener in Höchst a. M.

Vom 14. November 1879.

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.)

Das neue Verfahren bezweckt die Herstellung von Farbstoffen, deren Nuance reiner und klarer ist, die beständiger gegen Seife und

Licht sind, und deren Färbekraft bedeutend grösser ist, als die der bis jetzt hergestellten Naphtolfarben.

Um z. B. einen rothen Farbstoff herzustellen, der in der Nuance der reinen Cochenille fast gleichkommt und der mit Ponceau 3 R bezeichnet werden soll, verfährt man folgendermaassen:

50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol, $(C_{12}H_{11}N_3)_2H_2SO_4$, oder 47 kg salzsaures Salz werden in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen des Gefässes langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60 bis 70° C. (im Inneren) allmälig so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst; es hat sich alsdann die Disulfosäure des Amidoazobenzols gebildet. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Aetznatron.

Die Lösung des so erhaltenen Natronsalzes der Amidoazobenzoldisulfosäure wird mit 50 kg Salzsäure von 30 Proc. Gehalt angesäuert, stark abgekühlt (3 bis 5° C.) und mit noch so viel Wasser versetzt, dass alle Krystalle sich lösen; dieser Lösung wird die berechnete Menge von 14 kg salpetrigsaurem Natron von 100 Proc., welches in 2 bis 3 Thln. Wasser gelöst ist, allmälig unter fortwährendem Abkühlen zugesetzt; es bildet sich dadurch die Diazoazobenzoldisulfosäure.

Andererseits löst man 29 kg β-Naphtol mit 16 kg Aetznatron (100 Proc.) in so viel Wasser, dass beim Erkalten Alles gelöst bleibt, kühlt darauf stark ab (3 bis 5° C.) und lässt nun die oben beschriebene Lösung, die Diazoazobenzoldisulfosäure, langsam unter Umrühren zufliessen.

Der Farbstoff bildet sich sofort; er wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und durch Umlösen gereinigt.

Die Homologen des Amidoazobenzols, als: Amidoazotoluol und Amidoazoxylol, sowie Methyl- und Aethylamidoazobenzol, -toluol und -xylol nach obiger Beschreibung sulfurirt, diazotirt und mit β-Naphtolnatrium zusammengebracht, geben ebenfalls schöne orangerothe und rothe Farbstoffe. Das β-Naphtol kann hierbei auch durch α-Naphtol, Phenol oder durch Dioxynaphtalin ersetzt werden.

Auch das Amidoazonaphtalin giebt bei gleicher Behandlung wie oben mit α- und β-Naphtol, mit Phenol und Dioxynaphtalin einen schön rothen Farbstoff.

Das Amidoazobenzol oder dessen oben erwähnte Homologen, sowie das Amidoazonaphtalin, mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure diazotirt, geben mit den Mono- oder Disulfosäuren der beiden Naphtole, der Dioxynaphtaline und des Phenols Farbstoffe, die in der Nuance von roth bis violett variiren und die sich alle durch eine grosse Färbekraft auszeichnen.

Ferner habe ich noch folgende gemischte, neue Amidoazoverbindungen hergestellt:

$C_6H_5—N=N—C_7H_6(NH_2)$, $C_7H_7—N=N—C_6H_4(NH_2)$,
$C_6H_5—N=N—C_8H_7(NH_2)$, $C_7H_7—N=N—C_8H_9(NH_2)$,
$C_6H_5—N=N—C_{10}H_6(NH_2)$. $C_7H_7—N=N—C_{10}H_6(NH_2)$.

$C_8H_9—N=N—C_6H_4(NH_2)$, $C_{10}H_7—N=N—C_6H_4(NH_2)$,
$C_8H_9—N=N—C_7H_6(NH_2)$, $C_{10}H_7—N=N—C_7H_6(NH_2)$,
$C_8H_9—N=N—C_{10}H_6(NH_2)$. $C_{10}H_7—N=N—C_8H_9(NH_2)$.

In diese Körper kann Methyl und Aethyl, an Kohlenstoff gebunden, eingeführt werden; auch kann Methyl und Aethyl vorher in die betreffenden Amide eingeführt werden, und können dann erst die gemischten Amidoazoverbindungen hergestellt werden.

Ich beschreibe die Darstellung einer dieser gemischten Verbindungen; die Darstellung sämmtlicher oben in Formeln angeführten Verbindungen ist eine vollständig analoge.

Anilin wird mit der sehr genau berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Diazobenzolchlorid übergeführt; die Lösung dieses Chlorids wird der genau berechneten Menge von Xylidin unter kräftigem Umrühren zugemischt; es bildet sich dabei das Diazobenzolamidoxylol, welches durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin in die isomere Amidoazoverbindung verwandelt wird:

$$C_6H_5—N=N—C_8H_9(NH_2).$$

Die Darstellung der Sulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geschieht analog derjenigen der Disulfosäure des Amidoazobenzols, wobei man, wenn die Monosulfosäure hergestellt werden soll, so viel rauchende, 14 Procent Anhydrid haltende Schwefelsäure nimmt, dass der Anhydridgehalt in derselben einem gleichen Molecül der gemischten Amidoazoverbindung entspricht und zur Darstellung der Disulfosäure entsprechend 2 Mol. Anhydrid nimmt:

$$\underbrace{C_6H_5—N=N—C_7H_6(NH_2)}_{\text{Amidoazobenzoltoluol}} + 2SO_3$$

$$= \underbrace{C_6H_5—N=N—C_7H_4\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}(NH_2)}_{\text{Amidoazobenzoltoluoldisulfosäure.}}$$

Nachdem man mit Wasser verdünnt hat, neutralisirt man mit Aetznatron und fällt das Natronsalz mit Kochsalz, oder man neutralisirt mit Kalkmilch und verwandelt das Kalksalz in das Natronsalz.

Die so erhaltenen Mono- und Disulfosäuren dieser sämmtlichen gemischten Amidoazoverbindungen geben, mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure diazotirt, Diazoazoverbindungen, welche mit Naphtolen, Dioxynaphtalinen und Phenol gelbe, rothe, violette und blauviolette Farbstoffe geben.

Die Diazoverbindung der gemischten Amidoazoverbindungen geben mit den Mono- und Disulfosäuren der Naphtole, der Dioxynaphtaline

und des Phenols ebenfalls Farbstoffe, welche in der Nuance röther oder bläulicher sind als die vorgenannten.

Aus der Fr. Grässler in Cannstatt (Württemberg), P.R. Nr. 4186, patentirten Sulfosäure (Mono-) des Amidoazobenzols und seiner Homologen erhält man durch Diazotiren derselben (man nimmt dazu das im Handel unter dem Namen „Echtgelb" vorkommende Natronsalz) und Einwirkenlassen auf α- und β-Naphtol, Phenol und Dioxynaphtalin schöne rothe und violette Farbstoffe; von diesen ist der Farbstoff, den man bei Anwendung des β-Naphtols erhält, der schönste.

Patentanspruch:

1. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoazobenzoldisulfosäure auf β-Naphtol. Die Diazoazobenzoldisulfosäure kann ersetzt werden durch die entsprechenden Verbindungen des Naphtalins und der homologen Benzole; das β-Naphtol kann ersetzt werden durch α-Naphtol, Phenol oder Dioxynaphtalin.
2. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols oder dessen Homologen auf die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols, des Phenols und des Dioxynaphtalins.

Nr. 16483. Cl. 22. Neuerungen an dem Krügener'schen Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, P. R. Nr. 16482, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P.R. Nr. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren.

Fr. Grässler in Cannstatt.

Vom 3. December 1879.

(Uebertragen auf Kalle u. Co. und Bayer u. Co.)

1 Mol. amidoazobenzosulfosaures Natron wird in der 40- bis 50-fachen Wassermenge gelöst; die Flüssigkeit wird mit 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. salpetrigsaurem Natron versetzt; hierbei entsteht Diazoazobenzosulfosäure nach dem Vorgange:

$$HSO_3C_6H_4—N=N—C_6H_4—NH_2 + HNO_2$$
$$= SO_3HC_6H_4—N=N—C_6H_3\begin{matrix}N\\N\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Die so entstandene Flüssigkeit lässt man in die alkalische Lösung von 1 Mol. Resorcin oder Orcin fliessen, mit der Vorsicht, dass stets ein kleiner Alkaliüberschuss vorherrscht. Man fällt den erhaltenen Farbstoff mit Kochsalz und reinigt denselben in üblicher Weise durch wiederholtes Auflösen und Fällen.

Statt des phenolartigen Körpers kann auch eine Sulfosäure desselben angewendet werden.

In derselben Weise kann aus salzsaurem Amidoazobenzol salzsaures Diazoazobenzol erzeugt werden.

Aus diesem wird unter denselben Bedingungen durch Einwirkung des Phenols selbst (wie α-Naphtol, β-Naphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin) ein unlöslicher Farbstoff erzeugt, welcher durch Behandlung mit der 4- bis 5fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 16 bis 20 Proc. Anhydridgehalt in die lösliche Sulfosäure übergeführt wird.

Statt des Amidoazobenzols können in allen hier angeführten Fällen Homologe desselben angewendet werden.

Patentansprüche:

1. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen auf Resorcin, Orcin und deren Sulfosäuren.
2. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols und seiner Homologen auf α-Naphtol. Letzteres kann ersetzt werden durch β-Naphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin.
3. Sulfurirung der nach 2. erzeugten Producte.

Nr. 18027. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung des Croceïnscharlachs, des Croceïngelb und anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 18. März 1881.

I.

Die Darstellung von Farbstoffen aus den Disulfosäuren des β-Naphtols ist unter D. R.-P. 3229 patentirt. Die Einwirkung der bisher bekannten Monosulfosäure des β-Naphtols auf Diazoverbindungen ergiebt nur wenige technisch verwendbare Farbenreactionen. Es ist uns jedoch gelungen, eine neue β-Naphtolsulfosäure und mittelst derselben theils durch Einwirkung auf Diazoverbindungen, theils durch Nitrirung werthvolle neue Farbstoffe darzustellen, deren Bereitung wie folgt beschrieben wird:

β-Naphtolmonosulfosäure entsteht nach Schäffer (Ann. 152, 296), indem man β-Naphtol mit dem zweifachen Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist; mittelst des Bleisalzes wird die Säure in reinem Zustande gewonnen.

Wenn man jedoch den Sulfonirungsprocess derart leitet, dass die Einwirkungsdauer der überschüssigen Schwefelsäure auf bereits gebildete Naphtolmonosulfosäure möglichst abgekürzt und zu hohe Temperatur vermieden wird, so entsteht neben der von Schäffer beschriebenen eine zweite isomere Naphtolmonosulfosäure, die sich in allen ihren

Eigenschaften sehr wesentlich von ersterer unterscheidet. Insbesondere ist es das verschiedene Verhalten gegen Salpetersäure, durch welches die neue Sulfosäure sich sehr scharf von der von Schäffer beschriebenen unterscheidet. Denn während aus der letzteren sich keine Nitroproducte isoliren lassen, liefert unsere neue Sulfosäure beim Behandeln mit Salpetersäure mit grosser Leichtigkeit Nitroverbindungen, deren Kalisalze Wolle und Seide schön gelb färbende, krystallinische Verbindungen sind.

Ausserdem wird die Verschiedenheit der beiden isomeren Monosulfosäuren durch die verschiedene Löslichkeit der neutralen Natronsalze in 90 procentigem Spiritus bewiesen.

Das neutrale Natronsalz der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosäure,

$$\left(C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases}\right),$$

bleibt in siedendem Spiritus von 90 Proc. so gut wie ungelöst, während das neutrale Natronsalz der neuen α-Säure sich darin mit grosser Leichtigkeit löst und sich beim Erkalten des Alkohols in schönen, äusserst hygroskopischen Krystallen abscheidet.

Zur Erzielung einer reichlichen Ausbeute an α-Monosulfosäure des β-Naphtols verfahren wir folgendermaassen:

100 kg β-Naphtol, fein gepulvert und von Feuchtigkeit befreit, werden möglichst rasch in 200 kg englische (66 er) Schwefelsäure eingerührt; das Gemisch erwärmt sich schnell von selbst, wobei eine Temperatur von 50 bis 60° nicht überschritten werden soll, weil bei nur wenig höherer Temperatur und Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure die neue Sulfosäure sehr rasch in die gewöhnliche übergeht. Sehr bald hat sich das Naphtol in der Schwefelsäure gelöst; sobald dieser Punkt eingetreten ist, was in der Regel nicht länger als 10 bis 15 Minuten dauert, und was man am besten daran erkennt, dass Diazobenzol mit einer herausgenommenen ammoniakalischen Lösung der Sulfosäure eine klare Farblösung giebt, wird die Schmelze in kaltes Wasser eingerührt. Dieselbe enthält alsdann ein Gemisch von zwei verschiedenen Sulfosäuren des β-Naphtols.

Von den gebildeten Monosulfosäuren werden auf übliche Weise die neutralen Natronsalze dargestellt und getrocknet. Das rohe Salzgemisch wird mit 3 bis 4 Thln. kochendem Spiritus von 90 Proc. behandelt und heiss abfiltrirt. Das Natronsalz der von Schäffer beschriebenen Monosulfosäure bleibt hierbei fast vollständig ungelöst, das Salz der neuen Sulfosäure dagegen geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten des Weingeistes in schönen, grossen, spiritushaltigen Krystallen ab, welche mechanisch von der Mutterlauge befreit werden.

Dieses spritlösliche Salz giebt in Combination mit Diazoverbindungen seifen- und lichtechte Farbstoffe, deren Nuance durchgängig

gelber ist, als diejenige der aus der gewöhnlichen β-Naphtolmonosulfosäure hergestellten Azofarbstoffe.

Zur Erzielung eines scharlachrothen Farbstoffes, der sich gleich gut auf Wolle und Baumwolle färbt, und den wir Croceïnscharlach nennen, verfährt man auf folgende Weise:

50 kg Amidoazobenzolmonosulfosäure werden in 500 Liter Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, auf ca. 5° C. abgekühlt, hierauf 80 kg Salzsäure und 13 kg salpetrigsaures Natron von 100 Proc. zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die gebildete Diazoazobenzolmonosulfosäure langsam in eine Lösung von 75 kg krystallisirter α-Monosulfosäure des β-Naphtols in 500 Liter Wasser und 140 kg 10procentigem Ammoniak einlaufen. Der Farbstoff bildet sich direct nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}NC_6H_4N{=}NCl\end{cases}}_{\text{Diazoazobenzolmonosulfosäure}} + C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2NH_3$$

$$= C_6H_4\begin{cases}SO_3NH_4\\N{=}NC_6H_4{-}N{=}NC_{10}H_5\end{cases}\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + NH_4Cl;$$

er wird ausgesalzen und durch Umlösen gereinigt.

Verwenden wir ein freies Amidoazobenzol anstatt dessen Monosulfosäure zur Azotirung, so erhalten wir einen Farbstoff, der eine etwas gelbere, dabei aber ausserordentlich klare Nuance besitzt. Die Homologen des Amidoazobenzols und deren Monosulfosäuren geben entsprechend blauere Nuancen. Diazobenzol und seine Homologen liefern mit der neuen α-Monosulfosäure rothgelbe, ins Orange ziehende Töne, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen mehr ziegelrothen Farbstoff.

II.

Die α-Monosulfosäure des β-Naphtols giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure in wässeriger Lösung (im Gegensatz zu der von Schäffer beschriebenen Monosulfosäure) Nitroproducte, deren Alkalisalze schön gelbe, in Wasser leicht lösliche Farbstoffe sind. Zur Herstellung eines Farbstoffes, den wir Croceïngelb nennen, verfahren wir in folgender Weise:

10 kg krystallisirte α-Monosulfosäure des β-Naphtols werden in 20 kg Wasser gelöst und, nachdem durch Kochen der in den Krystallen vorhandene Spiritus verdampft ist, bei 40 bis 50° C. 15 kg Salpetersäure von ca. 50 Proc. zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei 30 bis 40° hat sich die Nitrirung vollzogen; die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei sich das Kalisalz des Farbstoffes als gelbes Krystallmehl abscheidet. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei dieser Operation halten wir uns an Temperaturen und Mengenverhältnisse nicht gebunden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines in Alkohol leicht löslichen neutralen Natronsalzes der Monosulfosäure des β-Naphtols und zur Darstellung von neuen Farbstoffen durch Einwirkung dieses Salzes auf Diazoverbindungen.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, Nitroderivaten der α-Monosulfosäure des β-Naphtols, durch Nitrirung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols.

Nr. 18862. Verfahren zur Darstellung von gelben, braunen und rothbraunen Farbstoffen durch Paarung von Diazoverbindungen mit den vom Resorcin ableitbaren Azoverbindungen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 9. August 1881.

Das neue Verfahren beruht darauf, dass das Resorcin (und seine Homologen, z. B. das Orcin), wenn sie bereits einen Diazorest aufgenommen haben, noch zum zweiten Male mit einer ganz beliebigen Diazoverbindung mit Leichtigkeit gepaart werden können.

I. 93 kg Anilin werden in bekannter Weise diazotirt und dann mit 110 kg Resorcin gepaart; das Product wird in Natronlauge gelöst und dann nochmals gepaart mit nach bekannter Methode dargestellter Diazosulfanilsäure, welche aus 173 kg Sulfanilsäure bereitet ist. Der Farbstoff wird aus der Lösung durch Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Dunkelbraunes Pulver, leicht löslich in heissem Wasser. Auf Wolle und Seide erhält man schöne rothbraune Nuancen.

II. Durch Ersatz des Anilins durch 138 kg Nitranilin und des Resorcins durch 124 kg Orcin, sowie der Sulfanilsäure durch 300 kg Naphtylaminsulfosäure resultirt ein prächtiger gelbbrauner Farbstoff.

III. Durch Ersatz des Anilins durch 180 kg Amidobutylphenolmethyläther und der Sulfanilsäure durch 201 kg Xylidinsulfosäure erhält man einen gelbbraunen Farbstoff.

IV. 201 kg Xylidinsulfosäure werden diazotirt, mit Resorcin verbunden und schliesslich mit Diazoamidoazobenzolchlorhydrat aus 233½ kg Amidoazobenzolchlorhydrat gepaart.

Patentanspruch: Das oben genauer beschriebene Verfahren zur Darstellung gelber, brauner und rothbrauner in Wasser löslicher Azofarbstoffe, welche in einem Phenolrest zwei gleichartige oder verschiedenartige Azogruppen enthalten, durch Combination von Diazoverbindungen, mit den gewöhnlichen aus dem Resorcin, Orcin oder anderen Homologen erhältlichen Azoverbindungen.

Nr. 20000. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung brauner Farbstoffe, Amidonaphtalintetrazobenzolsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 21. März 1882.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung neuer brauner Farbstoffe und besteht darin, dass die Diazoazobenzolsulfosäuren mit den Naphtylaminen in saurer, wässeriger Lösung in molecularen Verhältnissen zusammengebracht werden.

Beispiel. 50 kg amidoazobenzolsulfosaures (am besten disulfosaures) Natron werden in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 50 kg Salzsäure und 10 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Diazoazobenzolsulfosäure giesst man nach längerem Stehen in eine Lösung von 21 kg Naphtylamin (α oder β) und 50 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser ein. Der sich sofort niederschlagende braune Farbstoff wird auf Filtern gesammelt, in das Ammoniak- oder Natronsalz übergeführt und getrocknet.

Patentanspruch: Die Herstellung brauner Farbstoffe durch Combination von Diazoazobenzolsulfosäuren mit Naphtylamin (α und β).

Nr. 20397. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung des Croceïnscharlachs, des Croceïngelb, sowie anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zu Nr. 18027. — Vom 18. Januar 1882.

Anstatt der von uns in dem Hauptpatente benutzten 66er englischen (monohydratischen) Schwefelsäure kann auch ein Gemisch von 66er Schwefelsäure mit einigen Procenten freiem Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin zur Sulfonirung des Naphtols angewendet werden.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute von unserer neuen Naphtolmonosulfosäure hat dies mit der Maassgabe zu geschehen, dass die bei dem Sulfonirungsprocess auftretende Selbsterhitzung durch Abkürzung der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure ausgeglichen wird.

In dem Verfahren zur Herstellung der neuen Sulfosäure halten wir uns keineswegs an Mengenverhältnisse, Temperaturen und Stärkegrade der zur Anwendung kommenden Schwefelsäure gebunden.

Das Gewichtsverhältniss des Naphtols zur Schwefelsäure, der letzteren Stärkegrad, die bei dem Processe auftretende Selbsterwärmung und die Dauer der Einwirkung sind Factoren, die bei dem

Verfahren eine grosse Rolle spielen; je höher die Temperatur bei dem Processe steigt, bezw. je stärker die angewendete Schwefelsäure ist, um so früher muss die Schmelze in Wasser gegossen werden.

Im Uebrigen bleibt das Verfahren dasselbe, wie es in unserem Hauptpatent angegeben ist.

Patentanspruch: Die Anwendung von Gemischen von 66er (monohydratischer) Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid oder mit Schwefelsäuremonochlorhydrin an Stelle der englischen 66er Schwefelsäure zur Herstellung der neuen Monosulfosäure des β-Naphtols.

Nr. 20402. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung eines rothen Farbstoffes aus α-Diazonaphtalinmonosulfosäure und der α-Monosulfosäure des β-Naphtols, welche nach dem im Patent Nr. 18027 geschützten Verfahren gewonnen ist.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 30. März 1882.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung eines neuen rothen Farbstoffes, welcher entsteht, wenn α-Diazonaphtalinmonosulfosäure auf die nach Patent Nr. 18027 hergestellte α-Monosulfosäure des β-Naphtols zur Einwirkung kommt.

Das Verfahren ist folgendes:

23,3 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure werden in 500 Liter Wasser und 25 kg Salzsäure fein suspendirt und durch allmäligen Zusatz von 7 kg Natriumnitrit in die α-Diazonaphtalinmonosulfosäure übergeführt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die Flüssigkeit in eine bis zum Schluss schwach alkalisch zu haltende Lösung von 50 kg α-monosulfosaurem (aus Spiritus krystallisirtem) Natronsalz des β-Naphtols in 200 Liter Wasser einlaufen. Es bildet sich sofort eine tiefrothe Farblösung, aus welcher durch Salz der Farbstoff gefällt wird; derselbe wird durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen gereinigt.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle und Seide echt scharlachroth.

Patentanspruch: Die Herstellung eines neuen scharlachrothen Farbstoffes durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinmonosulfosäure auf die α-Monosulfosäure des β-Naphtols.

Nr. 21178. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von rothen und braunen Azofarbstoffen aus Anthrol, Anthrolsulfosäuren und Bioxyanthracen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 26. März 1882.

In ähnlicher Weise wie Naphtol lassen sich zur Darstellung von Azofarbstoffen folgende Anthracenderivate verwenden:

Anthrol, $C_{14}H_9(OH)$, Anthrolsulfosäure, Anthrolbihydrür, Anthrolhydrürsulfosäure und α- und β-Oxyanthrol. Letztere werden durch Reduction der technischen α- und β-Anthrachinonsulfosäuren mit Ammoniak (3 Thle., spec. Gew. 0,95) und Zinkstaub ($1^1/_2$ Thle.) zu Anthracen-α- und -β-disulfosäuren und Verschmelzen der letzteren mit 3 bis 4 Thln. Aetzkali gewonnen. Hierbei bilden sich auch Anthrolsulfosäuren, welche zur Farbstoffbereitung den Vorzug vor den durch Sulfirung des Anthrols dargestellten erhalten. Anthrolhydrür, Schmelzpunkt 132°, welches röthere Farbstoffe als Anthrol liefert, sowie Anthramin und Anthraminhydrür werden durch gelindes Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt. Die Farbstoffbildung findet durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf alkalische Lösungen der genannten Phenole und ihrer Sulfosäuren statt.

Patentansprüche:

Die Erzeugung von rothen und braunen Azofarbstoffen durch Paarung des Anthrols oder je eines der folgenden Abkömmlinge desselben: Anthrolsulfosäure, Anthrolhydrür, Anthrolhydrürsulfosäure, α- und β-Oxyanthrol (Dioxyanthracen) mit je einer der folgenden Diazoverbindungen:

1. Diazobenzol, -toluol, -xylol, -cumol, -α- und -β-naphtalin, -anisol;
2. den Sulfosäuren dieser Diazoverbindungen;
3. Diazoanthramin- und -hydroanthraminsulfosäure;
4. Diazoazobenzol, -azotoluol, -azoxylol;
5. den Mono- und Disulfosäuren dieser Diazoverbindungen.

Nr. 21903. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols).

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 25. März 1882.

Während die Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren röthlich gelb bis orange färben, geben die Polysulfosäuren sehr reine gelbe Töne. Man erhält dieselben durch Sulfuriren von Phenylamidoazobenzol (Witt, Ber. 12, 260) oder dessen Monosulfosäure.

I. 20 kg Phenylamidoazobenzol werden allmälig in 100 kg 20 procentiges Anhydrid eingetragen und 3 bis 4 Stunden auf 60 bis 70° erwärmt, oder mit 60 kg Schwefelsäurechlorhydrin 2 bis 3 Stunden auf 80 bis 85°, oder mit 80 kg Schwefelsäuremonohydrat unter allmäligem Zusatz von 20 kg Natrium- oder Kaliumpyrosulfat auf 60 bis 70° erhitzt, die entstandenen Sulfosäuren durch Kalk von überschüssiger Schwefelsäure getrennt und in die Natronsalze übergeführt.

II. 20 kg Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure werden mit 80 kg 20 proc. Anhydrid oder 45 kg Schwefelsäurechlorhydrin 2 bis 4 Stunden

auf 80°, oder mit 80 kg Schwefelsäuremonohydrat und 20 kg Pyrosulfat auf 60 bis 70° erhitzt etc. wie bei I.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin, Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten, sowie Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure auf Phenylamidoazobenzol oder Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure.

Nr. 22010. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung bordeauxrother Tetrazofarbstoffe.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatzpatent zu Nr. 16482. — Vom 2. September 1882.

Zur Vervollständigung der im Hauptpatent angeführten Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Diazoazobenzol oder dessen Homologen etc. beschreiben wir in Folgendem eine Methode zur Darstellung bordeauxrother Farbstoffe aus Diazoazoxylol und den Disulfosäuren des β-Naphtols.

50 kg salzsaures Amidoazoxylol, in 200 kg Wasser suspendirt, werden unter Zusatz von 20 kg 33 procentiger HCl enthaltender Salzsäure mit 12 kg salpetrigsaurem Natron in salzsaures Diazoazoxylol übergeführt.

Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 60 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron [sei es nun R-Salz, G-Salz oder ein Gemisch beider (P. Nr. 3229)] in 200 kg Wasser und 14 kg 24 procentiger NH_3 enthaltendem Ammoniak langsam einfliessen. Der gebildete Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt und in bekannter Weise gereinigt.

Patentanspruch: Darstellung bordeauxrother Farbstoffe aus Diazoazoxylol und den im D. R.-P. Nr. 3229 mit R-Salz und G-Salz bezeichneten Salzen der β-Naphtoldisulfosäuren oder mit dem Gemisch beider.

Nr. 22038. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des β-Naphtols.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 26. Mai 1882.

Da unser Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf der Entdeckung der β-Naphtoltrisulfosäure beruht, so geben wir zunächst die Beschreibung unserer Methode, wie wir diese Sulfosäure gewinnen.

Als Ausgangspunkt für die Bereitung der β-Naphtoltrisulfosäure

können ausser β-Naphtol noch die Mono- und Disulfosäuren desselben dienen.

Um z. B. das β-Naphtol in die Trisulfosäure überzuführen, fügen wir zu 4 bis 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 20 Proc. SO_3-Gehalt) 1 Thl. Naphtol in der Art hinzu, dass die Temperatur der Mischung auf 140 bis 160° steigt, und lassen die Schwefelsäure bei dieser Temperatur so lange auf das Naphtol einwirken, bis eine Probe der Reactionsmasse mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so verarbeiten wir die Masse in der üblichen Weise auf das Natriumsalz der gebildeten β-Naphtoltrisulfosäure.

An Stelle der rauchenden Schwefelsäure können alle zur Zeit bekannten Sulfonirungsmittel Verwendung finden.

Von den Diazoverbindungen, welche wir nach der allgemein verbreiteten Methode mit der neuen Naphtoltrisulfosäure zur Herstellung von gelben, orangefarbigen, rothen und blaurothen Azofarbstoffen combinirt haben, erwähnen wir die folgenden: Diazobenzol, Diazobenzolsulfosäure, Diazochlorxylol, Diazochloranisol, Diazonitrobenzol, Diazosulfoazobenzol, Diazomethylazobenzol,

$$(CH_3 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . NN . Cl),$$

Diazobenzoësäure und Diazozimmtsäuremethyläther.

Wir führen in Nachstehendem die genauere Beschreibung für die Darstellung dreier Farbstoffe an, welche sich durch ihre Schönheit und dadurch auszeichnen, dass sie sich zum Färben von Baumwolle vorzüglich eignen.

I. Darstellung eines rothen Farbstoffes durch Combination mit der Diazoverbindung der α-Naphtylaminsulfosäure.

Zunächst werden 22,3 Thle. α-Naphtylaminsulfosäure, welche mit 25 Thln. Salzsäure (33 Proc. HCl) und 250 Thln. Wasser zu einem Brei angerührt sind, durch 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron in die Diazoverbindung übergeführt. Dann bereitet man eine Lösung von 50 Thln. des β-naphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser, setzt 20 Thle. Ammoniakflüssigkeit (24 Proc. NH_3) hinzu und lässt nun die nach der obigen Beschreibung dargestellte Diazoverbindung der α-Naphtylaminsulfosäure in diese Lösung langsam einlaufen.

II. Darstellung eines blaurothen Farbstoffes durch Combination mit der Diazoverbindung des Amidoazobenzols.

19,7 Thle. Amidoazobenzol, 25 Thle. Salzsäure (33 Proc. HCl) und 250 Thle. Wasser werden innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron, gelöst in 20 Thln. Wasser,

hinzugesetzt. Wenn, nachdem die Mischung hinreichende Zeit gestanden hat, die Diazoverbindung sich vollständig gebildet hat, wird die Lösung derselben in eine Lösung von 50 Thln. des β-naphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser unter Zusatz von 10 Thln. Ammoniakflüssigkeit (24 Proc. NH_3) gegossen.

III. Darstellung eines blaurothen Farbstoffes durch Combination mit der Diazoverbindung der Amidoazobenzolsulfosäure.

27,7 Thle. der Amidoazobenzolsulfosäure, 25 Thle. Salzsäure (33 Proc. HCl) und 250 Thle. Wasser werden innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron, gelöst in 20 Thln. Wasser, hinzugesetzt. Wenn, nachdem die Mischung hinreichende Zeit gestanden hat, die Diazoverbindung sich vollständig gebildet hat, wird die Lösung derselben in eine Lösung von 50 Thln. des β-naphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser unter Zusatz von 20 Thln. Ammoniakflüssigkeit (24 Proc. NH_3) gegossen.

In den angeführten Beispielen scheidet sich der Farbstoff beim Vermischen der Lösungen der Diazoverbindung und des β-naphtoltrisulfosauren Natrons zum grössten Theil als voluminöser Niederschlag ab; er wird durch Auflösen in Wasser und Ausfällen aus dieser Lösung mittelst Kochsalz gereinigt.

Patentansprüche:

1. Darstellung der β-Naphtoltrisulfosäure durch Sulfonirung des β-Naphtols und seiner Mono- und Disulfosäuren.
2. Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der β-Naphtoltrisulfosäure mit den Diazoverbindungen aus α-Naphtylaminsulfosäure, Amidoazobenzol und Amidoazobenzolsulfosäure, insofern diese Verbindung nicht nach den durch die D. R.-P. Nr. 4186, 7094 und 9384 geschützten Verfahren dargestellt ist.

Nr. 22547. Cl. 22. Verfahren zur Umwandlung der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei neue β-Naphtylaminsulfosäuren und Darstellung von Farbstoffen aus denselben.

Farbenfabrik von Brönner in Frankfurt a. M.

Vom 5. Juli 1882.

(Uebertragen auf die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass man die β-Naphtolsulfosäuren durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen die Amidogruppen direct in die entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäuren überführen kann.

Zu dieser Umwandlung benutzen wir die von Schäffer dargestellte und beschriebene β-Naphtolmonosulfosäure (Ann. 152, 296), welche, mit Ammoniak bei hoher Temperatur behandelt, zwei β-Naphtylaminmonosulfosäuren liefert, die sich in ihren Eigenschaften von den bisher bekannten bezw. patentirten scharf unterscheiden.

Die Reaction findet statt, ob nun die Verbindungen im freien Zustande auf einander einwirken, oder ob sie erst während der Reaction entstehen, bei längerer oder kürzerer Einwirkungsdauer, bei Gegenwart von Wasser, mit oder ohne Zusatz wasserentziehender Mittel.

Zur Darstellung genannter β-Naphtolmonosulfosäure benutzen wir im Allgemeinen die Angaben Schäffer's und gewinnen die Säure mittelst der gut krystallisirenden Kalk- oder Natronsalze.

Als vortheilhaft zur Darstellung unserer neuen β-Naphtylaminsulfosäuren haben wir folgendes Verfahren gefunden:

60 kg β-naphtolmonosulfosaures Ammoniak (neutrales oder saures Salz) werden mit 12 kg Kalkhydrat oder irgend einem Ammoniak entbindenden Agens (z. B. 20 kg calcinirter Soda von 98 Proc.) und 60 kg Wasser während 24 Stunden auf 180° unter Druck erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann in 50 Liter heissen Wassers gelöst, wenn nöthig filtrirt und darauf angesäuert. Die entstandene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure, das Hauptproduct der Einwirkung, scheidet sich sofort in dichten krystallinischen Massen ab.

Es wird heiss abfiltrirt, die Säure gut abgepresst und diese nahezu rein erhalten. Mit der Mutterlauge wird nach unten angegebener Methode weiter verfahren.

Statt des Ammoniumsalzes lassen sich auch andere Salze verwenden. So giebt z. B. das Natriumsalz, mit kohlensaurem Natron und Salmiak erhitzt, gute Resultate.

Die auf angegebene Weise dargestellte Naphtylaminsulfosäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der aus β-Naphtylamin dargestellten schwer löslichen Sulfosäure (D. R.-P. Nr. 20760). Unsere Säure löst sich in ca. 260 Thln. siedenden Wassers, die aus β-Naphtylamin dargestellte dagegen in ca. 70 Thln.

Während die aus Naphtylamin dargestellte Säure leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze bildet, besitzen die schwer löslichen Salze unserer Säure hohe Krystallisationsfähigkeit.

So löst sich z. B. das Baryumsalz der aus Naphtolsulfosäure dargestellten Amidosäure in ca. 180 Thln. Wasser von 15° C., während sich das Baryumsalz der aus Naphtylamin dargestellten Säure in ca. 9,5 Thln. Wasser von 15° C. löst.

Sowohl die freie Säure als auch ihre Salze zeichnen sich durch prachtvollen Silberglanz aus, der den Verbindungen der Säure aus β-Naphtylamin fehlt. Die aus der Diazoverbindung unserer Säure in Combination mit Phenolen u. s. w. dargestellten Farbstoffe unterscheiden sich ebenfalls von den entsprechenden Farbstoffen der patentirten

Säure, da sie durchgängig schwerer löslich sind und gelbere Nuancen besitzen.

Die bei Darstellung der eben beschriebenen schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure erhaltene Mutterlauge enthält noch in nicht unbedeutender Menge eine in Wasser leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure; zur Gewinnung derselben wird die Mutterlauge mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit 2 bis 3 Thln. Alkohol von 90° ausgekocht.

Aus der angesäuerten alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten aus.

Die so erhaltene β-Naphtylaminmonosulfosäure ist nicht identisch mit der leicht löslichen Sulfosäure aus β-Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure. Wir führen hier z. B. die verschiedene Löslichkeit der Säuren in 90 Proc. Alkohol an.

Unsere Säure löst sich in ca. 190 Thln. 90procentigem siedendem Alkohol, die andere dagegen in ca. 100 Thln. Alkohol.

Ferner erhalten wir bei Combination der Diazoverbindung unserer Säure mit Phenolen u. s. w. eine Reihe neuer Farbstoffe, die in Bezug auf Nuancen durchaus verschieden sind von den entsprechenden Farbstoffen der leicht löslichen Sulfosäure aus β-Naphtylamin.

So giebt z. B. die Diazoverbindung unserer Säure, mit α-Naphtolmonosulfosäure combinirt, einen schönen, rothblauen Farbstoff, die Diazoverbindung der aus β-Naphtylamin dargestellten Säure dagegen mit gleichen Componenten einen blutrothen, stark ins Bräunliche ziehenden Farbstoff.

Im Allgemeinen zeigen die Azofarbstoffe der leicht löslichen Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtylamin durchweg gelbere bezw. bräunliche Nuancen, während die Azofarbstoffe aus unserer Säure mehr rothe bezw. blaue Töne zeigen.

Durch Combination der Diazoverbindungen der beschriebenen beiden β-Naphtylaminmonosulfosäuren mit den Phenolen, Oxyphenolen und Naphtolen, deren Aether und Sulfosäuren erzielen wir eine Reihe neuer schöner Farbstoffe, deren Nuancen je nach den zur Anwendung gekommenen Componenten zwischen gelb bis rothviolett bezw. braunroth schwanken.

Wie schon erwähnt, liefert die schwer lösliche Säure die mehr gelben, die leicht lösliche Säure dagegen die mehr rothen bezw. blauen Nuancen. So giebt z. B. die Diazoverbindung der schwer löslichen Sulfosäure mit Phenol ein sehr gelbes Orange, mit β-Naphtolmonosulfosäure Gelbroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtol desgleichen.

Die Diazoverbindungen der leicht löslichen Sulfosäuren geben dagegen mit β-Naphtolmonosulfosäure Ziegelroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtol tief Blauroth.

Patentansprüche:

1. Die Umwandlung der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere neue β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Einwirkung von Ammoniak.
2. Die Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindungen der nach Patentanspruch 1. erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren mit Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen, deren Aether und Sulfosäuren.

Nr. 22707. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen durch Paarung von diazotirten Basen mit aromatischen Oxycarbonsäuren und einer β-Oxynaphtoësulfosäure.

Dr. W. Harmsen in Waldhof bei Mannheim.

Vom 9. September 1882.

Diazoverbindungen vereinigen sich in bekannter Weise mit aromatischen Oxycarbonsäuren zu Azofarbstoffen, welche die Carboxylgruppe enthalten, und zwar erhält man gelbe Farbstoffe aus Anilin und Oxymetatoluylsäure, und aus Toluidin und m-Oxybenzoësäure; orange aus Anilin und Oxyisophtalsäure, sowie aus Toluidin, Xylidin oder Cumidin und Oxybenzoësäure, Oxytoluylsäure und Oxyisophtalsäure; scharlachrothe aus Anilin, Toluidin und β-Oxynaphtoësäure, Naphtylamin und Oxybenzoë- und Oxytoluylsäure; ponceaurothe aus Xylidin oder Cumidin und β-Oxynaphtoësäure, Naphtylamin und Oxyisophtalsäure; kirschrothe aus Naphtylamin und β-Oxynaphtoësäure. Die bei der Combination angewandten Mengen der Basen und Säuren entsprechen ihren Moleculargewichten. Die aus Naphtylamin dargestellten schwer löslichen Azofarbstoffe werden zweckmässig durch Erhitzen mit 2 Thln. H_2SO_4 auf 160° in leichter lösliche Sulfosäuren übergeführt, desgleichen die mit β-Oxynaphtoësäure erzeugten Combinationen. Besser noch verwandelt man letztere Säure vor dem Combiniren durch Erhitzen mit concentrirter H_2SO_4 auf 150° in eine leicht lösliche β-Oxynaphtoësulfosäure, deren Kochsalz feine, in verdünnter Salzsäure schwer lösliche Nädelchen bildet. Die aus ihr dargestellten Farbstoffe zeichnen sich durch Schönheit, Echtheit und Färbekraft aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen durch Paarung von Oxybenzoësäure, Oxy-m-toluylsäure (1, 3, 4), Oxyisophtalsäure (1, 3, 4) und β-Oxynaphtoësäure mit diazotirtem Anilin, Toluidin, Xylidin und Naphtylamin.

2. Verfahren zur Darstellung von β-Oxynaphtoësulfosäure durch Erhitzen von β-Oxynaphtoësäure mit Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kalkmilch und Ausfällen eines sauren Kalksalzes mit Salzsäure, sowie zur Darstellung von Farbstoffen aus derselben durch Paarung mit diazotirten Basen.

Nr. 22714. Verfahren zur Darstellung brauner Azofarbstoffe aus Chrysoïdinen und Diazoverbindungen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 8. November 1882.

Mit dem Namen Chrysoïdine werden alle Azofarbstoffe bezeichnet, die durch Einwirkung von 1 Mol. einer Diazoverbindung auf ein aromatisches Metadiamin entstehen. Dieselben sind im Stande, sich mit einem zweiten Molecül einer Diazoverbindung zu vereinigen, wodurch eine grosse Zahl neuer, meist braunfärbender Disazoverbindungen dargestellt werden kann.

Beispiel. 10 kg Sulfanilsäure werden in 300 Liter Wasser vertheilt und mit 3,6 kg Natriumnitrit und 6 kg Salzsäure von 22° B. versetzt. In diese Lösung lässt man eine Lösung von 6 kg m-Phenylendiamin in 300 Liter Wasser einfliessen und fügt 7 kg Natronlauge 40° B. hinzu. Das so entstandene Natriumsalz der Chrysoïdinsulfosäure wird darauf mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid, welche aus 6,5 kg Anilin, 12 kg Salzsäure und 3,6 kg Natriumnitrit bereitet ist, gemischt, dann mit 7 kg Natronlauge versetzt. Der Farbstoff wird nach dem Filtriren ausgesalzen oder die Lösung abgedampft. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

1. $C_6H_4\begin{cases}N.N\\SO_3\end{cases} + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4(SO_3H)NN.C_6H_3(NH_2)_2,$

2. $C_6H_5NNCl + C_6H_4(SO_3Na)NNC_6H_3(NH_2)_2$
$= \left.\begin{matrix}C_6H_4(SO_3H)NN\\C_6H_5\text{———}NN\end{matrix}\right\} C_6H_2(NH_2)_2 + NaCl.$

Patentanspruch: Darstellung von in Wasser löslichen Farbstoffen vom Typus des oben erwähnten m-Phenylendiamindisazobenzols, welche erhalten werden können:

a) Durch Behandeln der aus Chrysoïdinen und den Diazoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols, Cumols, Azobenzols, Naphtalins, Anisidins und Phenetols erhaltenen spritlöslichen Substanzen mit Schwefelsäure;

b) durch Einwirkung der oben genannten Diazoverbindungen auf Chrysoïdinsulfo- und -carbonsäuren;

c) durch Einwirkung von Sulfo- oder Carbonylderivaten der genannten Diazoverbindungen auf Chrysoïdine, Chrysoïdinsulfo- und -carbonsäuren.

Nr. 25146. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung aromatischer Diazoverbindungen.

Dr. Richard Möhlau in Dresden.

Vom 9. Mai 1883.

Die salpetersauren Salze primärer aromatischer Amidoverbindungen gehen in kalter, wässeriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart von Zinkstaub und irgend einer Säure in Diazoverbindungen über:

$$R^1NH_2HNO_3 + Zn + 3\,HCl = R^1NNCl + ZnCl_2 + 3\,H_2O.$$

So bildet sich eine Lösung von Diazobenzolchlorid bei Einwirkung von 7 Thln. Zinkstaub unter allmäliger Zugabe von 34 Thln. Salzsäure (spec. Gew. 1,16) auf eine abgekühlte Lösung von 15,5 Thln. salpetersauren Anilins in 500 Thln. Wasser etc.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Umwandlung amidirter aromatischer Verbindungen in Diazoverbindungen durch Zink (Zinkstaub) in Gegenwart von Salpetersäure und einer Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure.

Nr. 26012. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtolsäuren.

Direction des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim.

Vom 27. Februar 1883.

Von den α-Naphtolsäuren ist bis jetzt nur die von Schäffer beschriebene, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphtol in der Wärme entstehende, auf ihre Farbstoff gebende Eigenschaft näher untersucht worden.

Verschieden von dieser ist eine α-Naphtolsäure, welche sich neben der oben genannten bildet, wenn α-Naphtol in ganz kalt gehaltene, schwach rauchende oder doch aus reinem Monohydrat bestehende Schwefelsäure eingetragen wird.

Gleichfalls von der Schäffer'schen Säure verschieden ist eine Säure, welche erhalten wird, wenn die Diazoverbindung der durch Sulfuriren von Naphtylamin erhaltenen Piria'schen Naphthionsäure durch Kochen mit angesäuertem Wasser zersetzt wird. (Der Schäffer'schen Naphtolsulfosäure entspricht eine von der Piria'schen verschiedene Naphtylaminsulfosäure.) Die Salze der Schäffer'schen Säure sind wenig oder gar nicht in Alkohol löslich, die der aus Piria'scher Naphthionsäure entstehenden Naphtolsulfosäure, speciell das Natriumsalz, sind mit grösster Leichtigkeit in Alkohol löslich.

Auf dieser Verschiedenheit beruht eine einfache Trennungsmethode beider Säuren. Dieselben werden nach bekannten Verfahren in

Natriumsalze verwandelt und durch Auskochen mit Alkohol in einen unlöslichen Antheil (Salz der Schäffer'schen Säure) und einen löslichen Antheil (Salz der der Piria'schen Naphthionsäure entsprechenden Säure) geschieden. Ganz besonders verschieden ist das Verhalten genannter Naphtolmonosulfosäuren gegen Diazoverbindungen. Während durch Einwirkung dieser letzteren auf die Schäffer'sche Säure orangerothe und braune Farbstoffe sich bilden, entstehen aus den Monosulfosäuren, welche aus α-Naphtol in der Kälte, sowie aus der Piria'schen Naphthionsäure zu erhalten sind, ponceau- bis kirschrothe Farbstoffe, und zwar entstehen durch Combination derselben mit den nachgenannten Diazoverbindungen die folgenden Farbstoffe:

1. mit Diazoxylol ein ponceaurother Farbstoff;
2. mit Diazoäthylxylol ein Farbstoff von mehr bläulichem Stich;
3. mit Diazobenzol und dessen Sulfosäuren noch mehr bläuliche Farbstoffe;
4. mit β-Diazonaphtalin desgleichen;
5. mit α-Diazonaphtalin ein tiefes Kirschroth;
6. mit Diazodiphenyl (aus Benzidin erhalten) ein Violett.

Diese Farbstoffe unterscheiden sich von allen ähnlichen bis jetzt dargestellten durch ihre geringe Löslichkeit und grössere Affinität zur Gewebsfaser, dem entsprechend auch durch grössere Wasch- und Walkechtheit.

Es sind dieselben ferner die ersten rothen Azofarbstoffe, welche aus α-Naphtol dargestellt werden.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoxylol, Diazoäthylxylol, Diazoazobenzol, α- und β-Diazonaphtalin, Diazodiphenyl und deren Sulfosäuren auf diejenigen α-Naphtolsulfosäuren, welche neben der Schäffer'schen durch directe Sulfurirung des α-Naphtols entstehen.
2. Die Darstellung rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der in 1. genannten Diazoverbindungen auf diejenigen Sulfosäuren des α-Naphtols, welche durch Sulfurirung des Naphtylamins, Diazotirung der erhaltenen Amidosulfosäuren und Zersetzung der Diazoverbindungen durch Wasser erhalten werden.

Nr. 26231. Cl. 22. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweites Zusatzpatent zu Nr. 18027. — Vom 10. Mai 1883.

In dem D. R.-P. Nr. 18027 ist einerseits das Verfahren zur Darstellung des neutralen Natronsalzes der dort beschriebenen neu ent-

deckten Monosulfosäure (der sogenannten α-Monosulfosäure) des β-Naphtols, andererseits das Verfahren, neue Farbstoffe dadurch herzustellen, dass man dieses Salz auf Diazoverbindungen einwirken lässt, geschildert und patentirt (Patentanspruch 1. des Patentes Nr. 18027).

Die neue α-Monosulfosäure erscheint bei ihrer Bildung im Gemenge mit der bereits früher bekannten und von Schäffer beschriebenen β-Monosulfosäure und ebenso erscheinen die hieraus dargestellten beiden Natron-, Kali-, Kalk- oder anderen Salze zunächst im Gemenge.

In der gedachten Patentschrift ist nun erwähnt, dass man in Folge der Spritlöslichkeit des Natronsalzes der neuen α-Monosulfosäure diese beiden Säuren dadurch von einander trennen kann, dass man das durch Eindampfen trocken gemachte Salzgemisch mit Spiritus kocht und das hierin unlösliche Salz der Schäffer'schen von dem der neuen Sulfosäure durch Filtration trennt.

Das gegenwärtige Patent betrifft als Neuerung eine andere Trennungsweise unserer neuen α-Monosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr gemischten Substanzen.

Wir haben gefunden, dass mit beiden Salzen der Sulfosäuren ein dritter Körper vorkommt, der dieselben verunreinigt und wahrscheinlich ebenfalls eine Sulfosäure des β-Naphtols ist, welches zur Farbenfabrikation bekanntlich selten in chemisch reiner Waare vorkommt und verarbeitet wird.

Das neue Trennungsverfahren beruht auf der Thatsache, dass der soeben genannte verunreinigende Körper und die früher bekannte Schäffer'sche Monosulfosäure des β-Naphtols mit sehr vielen Diazoverbindungen leichter und schneller Verbindungen eingehen, als die von uns neu entdeckte α-Monosulfosäure. Man bedient sich daher solcher Diazoverbindungen zu der gewünschten Trennung, namentlich des Diazobenzols, des Diazotoluols, des Diazoxylols, des Diazonaphtalins etc. Man stellt für eine gegebene wässerige Lösung der gemischten beiden Salze, wie solche durch den ersten Theil des in dem genannten Patent Nr. 18027 beschriebenen Verfahrens dargestellt ist, durch einen Versuch fest, wie viel von der gedachten Diazoverbindung erforderlich ist, um den verunreinigenden fremden Körper, der zuerst angegriffen wird, und die Schäffer'sche Monosulfosäure auszufällen.

Der Vorversuch ist z. B. beendet, wenn das Filtrat des ausgesalzenen Farbstoffes mit Diazoazobenzolmonosulfosäure das reine Croceïnscharlach ergiebt. Der Vorversuch kann mannigfach variirt werden.

Hierauf trägt man unter Umrühren in das wässerige, ausreichend alkalisch gemachte Salzgemisch der Sulfosäuren die berechnete Menge der Diazoverbindung ein. Mehr von der Diazoverbindung hinzuzufügen, ist nicht schädlich, aber auch nicht nöthig, weil nach vollständiger Bindung der Schäffer'schen Säure auch ein Theil der neuen Monosulfosäure gebunden und für das weitere Verfahren verloren gehen würde. Weniger zu nehmen ist ebenfalls nicht räthlich, weil alsdann

noch Schäffer'sche Monosulfosäure frei bleibt und das Endresultat insofern verschlechtert wird, als nicht reine Croceïnfarben entstehen.

Man kann naturgemäss auch zuerst lediglich die verunreinigenden Körper ausfällen, welche noch von der Schäffer'schen Säure gebunden werden. Sie fallen in der Form eines schwer löslichen Niederschlages aus und werden durch Filtriren getrennt. Dieser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist, kann als (blauer) Farbstoff nutzbar gemacht werden. Es erübrigt dann der Zusatz der für die Schäffer'sche Monosulfosäure erforderlichen Menge der Diazoverbindung.

Fällt man nunmehr den durch die Diazoverbindung und die Schäffer'sche Säure gebildeten Farbstoff in bekannter Weise, z. B. durch Salzwasser, aus und trennt ihn mechanisch, so bleibt in der Lauge das Salz unserer α-Monosulfosäure zurück. Die weitere Verarbeitung dieser wässerigen Lösung, die nach Bedarf eingedampft oder weiter verdünnt werden kann, ist ebenso wie die Darstellung der im Salzgemisch befindlichen neuen α-Monosulfosäure durch die uns bereits ertheilten Patente bekannt geworden. Das Trocknen des Salzes wird hierbei vermieden, da man nur mit der wässerigen Lösung desselben zu arbeiten hat.

Wenn man bei dem vorbeschriebenen Verfahren mit Diazonaphtalin arbeitet, so ist der durch Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure gebildete Farbstoff zum Theil derselbe, dessen Herstellungsart im D. R.-P. Nr. 5411 geschildert ist, und die Herstellungsart zwar abweichend, aber ähnlich, weshalb die Gewinnung dieses Farbstoffes nur nach eingeholter Erlaubniss des Patentinhabers von D. R.-P. Nr. 5411 stattfinden soll.

Patentanspruch: Die Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure des β-Naphtols von der isomeren, mit ihr im Gemenge dargestellten α-Monosulfosäure des β-Naphtols durch Einwirkung von Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder anderen Diazoverbindungen auf die wässerige und alkalische Lösung beider Salze, entweder derart,

1. dass man von der Diazoverbindung mindestens diejenige Menge hinzusetzt, welche sowohl die verunreinigenden Stoffe, als auch die Schäffer'sche Monosulfosäure bindet und den Farbstoff aussalzt, oder derart:
2. dass man zunächst so viel von der Diazoverbindung zusetzt, als erforderlich ist, um die verunreinigenden Stoffe in Form eines schwer löslichen Niederschlages zu fällen, und nach dessen Entfernung die Schäffer'sche Monosulfosäure durch weiteren entsprechenden Zusatz der Diazoverbindung ausfällt und den Farbstoff aussalzt.

Nr. 26308. Cl. 22. Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch Patent Nr. 18027 geschützten Verfahrens.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 6. Mai 1883.

Anstatt die Naphtolsulfosäure zu trennen und Azofarbstoffe aus den reinen Naphtolsulfosäuren darzustellen, kann man gewisse Azoverbindungen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze von einander scheiden.

Diese Trennung lässt sich besonders gut anwenden bei Azofarbstoffen, welche dargestellt sind aus einem Gemenge der α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure und Diazoazobenzolmonosulfosäure (Anspruch I.), sowie aus einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des β-Naphtols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure, Diazoazobenzol und Diazoazobenzolmonosulfosäure (Anspruch II.).

Beispiel zu Anspruch I.

50 kg Farbstoff, dargestellt aus α-Diazonaphtalinmonosulfosäure und den gemischten α- und β-Monosulfosäuren des β-Naphtols, werden in ca. 1000 Liter Wasser heiss gelöst; es wird so lange eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak zugegeben, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt nun erkalten und filtrirt von dem Thonerdelack des Farbstoffes der β-Sulfosäure des β-Naphtols ab. Im Filtrat fällt man den Farbstoff der α-Sulfosäure des β-Naphtols mit Kochsalz aus.

Beispiel zu Anspruch II.

50 kg Farbstoff, dargestellt aus den gemischten Di- und Trisulfosäuren des β-Naphtols (durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf β-Naphtol bei 130 bis 140° C.) und Diazoazobenzolmonosulfosäure, werden in ca. 1000 Liter Wasser heiss gelöst und so lange mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt erkalten und filtrirt von dem Thonerdelack des Farbstoffes der β-Naphtoldisulfosäure ab. Im Filtrat fällt man den Farbstoff der β-Naphtoltrisulfosäure mit Kochsalz aus.

An Stelle der Thonerdesalze können auch die Kalk-, Baryt- und Strontiansalze angewendet werden.

Wendet man z. B. zur Trennung des Farbstoffes (Anspruch I.), der aus gemischter α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols und

α-Diazonaphtalinmonosulfosäure gewonnen ist, anstatt Thonerde einen Ueberschuss von Chlorcalcium an, so scheidet sich das Kalksalz des Farbstoffes der α-Sulfosäure des β-Naphtols beim Erkalten in Krystallen aus.

Patentansprüche:

Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen, welche dargestellt sind durch Einwirkung von:

I. einem Gemenge der α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols auf:
   1. α-Diazonaphtalinmonosulfosäure,
   2. Diazobenzolmonosulfosäure,
   und zwar unter theilweiser Benutzung des durch das Patent Nr. 18027 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen;

II. einem Gemenge der Di- und Trisulfosäuren des β-Naphtols auf:
   1. α-Diazonaphtalinmonosulfosäure,
   2. Diazoazobenzol,
   3. Diazoazobenzolmonosulfosäure
   nach den oben beschriebenen Beispielen mittelst der Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze.

Nr. 26642. Cl. 22. Neuerungen in der Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Brom auf Azofarbstoffe.

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in St. Denis bei Paris.

Vom 14. December 1882.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung bromirter Azofarbstoffe. Unter Azofarbstoffen sind die sämmtlichen Farbstoffe zu verstehen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine oder deren Sulfosäuren entstehen.

Das Verfahren beruht auf dem Grundsatze, dass das Brom sehr schnell auf Azofarbstoffe einwirkt; es entstehen hieraus Substitutionsproducte, deren Farbe nicht immer von derjenigen des ursprünglichen Farbstoffes abweicht, die aber durch ihre färbenden Eigenschaften einen industriellen Werth besitzen.

Das Verfahren lässt sich besonders auf die nach den allgemein bekannten Methoden dargestellten Azofarbstoffe anwenden, die aus den folgenden Reactionen entstanden sind, durch die Einwirkung:

1. Der Paradiazophenylsulfosäure auf α-Naphtol, 2. auf β-Naphtol, 3. auf Dimethylanilin, 4. auf Diphenylamin, 5. der Metadiazophenylsulfosäure auf α-Naphtol, 6. auf β-Naphtol, 7. auf Dimethylanilin, 8. auf Diphenylamin, 9. der Diazophenyldisulfosäure auf α-Naphtol, 10. auf β-Naphtol, 11. auf Dimethylanilin, 12. auf Diphenylamin, 13. der Diazocresylsulfosäure aus Orthotoluidin auf α-Naphtol, 14. auf

β-Naphtol, 15. auf Dimethylanilin, 16. auf Diphenylamin, 17. der Diazocresylsulfosäure aus Paratoluidin auf α-Naphtol, 18. auf β-Naphtol, 19. auf Dimethylanilin, und 20. auf Diphenylamin.

Das Bromiren des einen oder anderen der genannten Farbstoffe wird in folgender Weise bewirkt:

Man löst z. B. 100 kg des durch Einwirkung der Paradiazophenylsulfosäure auf in alkalischer Lösung befindliches β-Naphtol dargestellten Farbstoffes in 650 Liter Wasser auf und giesst eine Lösung von 62 kg Natriumbromid und 19 kg Natriumbromat in 500 Liter Wasser hinzu. Das Ganze wird hierauf mit 130 kg Schwefelsäure angesäuert und nach beendigter Reaction neutralisirt man mit einer geeigneten Basis, wie Kali, Natron, Kalk etc. und fällt den Farbstoff mittelst Kochsalz.

Das Bromiren geschieht in wässeriger Lösung durch Einwirkung von nascirendem Brom, indem durch die zugesetzte Schwefelsäure aus dem Natriumbromid Bromwasserstoffsäure und aus dem Natriumbromat Bromsäure freigemacht werden, die zusammen sich in Brom und Wasser umsetzen.

Die ganze Reaction geschieht nach der Formel:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br.$$

Die Mengen- und Temperaturverhältnisse sind von der Löslichkeit und dem Moleculargewicht der zu bromirenden Azokörper abhängig.

Patentanspruch: Die Herstellung gelber und rothgelber Farbstoffe durch die Einwirkung des Broms auf die durch die oben genannten 20 Reactionen erhaltenen Azofarbstoffe.

Nr. 26673. Cl. 22. Verfahren zur Abscheidung eines Theiles der Schäffer'schen Monosulfosäure des β-Naphtols von der mit ihr im Gemenge erzeugten α-Monosulfosäure des β-Naphtols.

Farbenfabriken von Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Drittes Zusatzpatent zu Nr. 18027. — Vom 22. Juni 1883.

In der Patentschrift Nr. 18027 ist mitgetheilt, dass eine bis dahin unbekannte, von uns „α-Monosulfosäure des β-Naphtols“ genannte Säure neben der durch Schäffer (Ann. 152, 296) bekannt gewordenen Monosulfosäure des β-Naphtols entsteht, wenn man das in der Patentschrift beschriebene Verfahren der raschesten Sulfonirung bei niedrigster Temperatur beobachtet.

Da die in dieser Weise von uns hergestellte α-Monosulfosäure schönere Farben giebt und darum werthvoller ist als die Schäffer'sche, so ist es erwünscht, die Schäffer'sche Monosulfosäure, welche aus diesem Grunde eine Verunreinigung der α-Säure darstellt, nach Möglichkeit zu entfernen.

In der Patentschrift Nr. 18027 ist zu diesem Zwecke das Verfahren der Trennung der Natronsalze mittelst Spiritus vorgeschlagen und beschrieben. Die vorliegende Erfindung hat andere Trennungsweisen zum Gegenstande, welche die Verunreinigung zwar nur zum grössten Theil beseitigen, dafür aber bedeutend einfacher und billiger sind.

Das Verfahren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze der beiden isomeren Naphtolmonosulfosäuren in Wasser.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

I.

Sobald die Schmelze, d. h. das durch die rasche und bei der mässigen Temperatur erfolgende Sulfonirung aus Naphtol und Schwefelsäure erzeugte Gemisch, in kaltes Wasser gegossen (auf ein Gewichtstheil Schmelze 10 Thle. Wasser) und eingerührt ist, wird sie mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien, z. B. Kalk, Baryt etc., neutralisirt, gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wird hierauf so lange eingedampft, als sich Salz der Schäffer'schen Sulfosäure in Form eines Niederschlages abscheidet, welcher alsdann durch Filtration von dem in Lösung bleibenden, noch nicht ganz reinen Salz der neuen α-Monosulfosäure des β-Naphtols getrennt wird. In dieser Weise können bis $^4/_5$ der vorhandenen Schäffer'schen Monosulfosäure abgeschieden werden.

II.

Die unter I. genannte Naphtolsulfosäureschmelze wird mit Wasser (auf 1 Thl. Schmelze ca. 2 Thle. Wasser) verdünnt und mit kohlensauren Alkalien, namentlich Soda oder Potasche, beide am besten in fester Form, in der Kälte neutralisirt. Wenn Neutralisation eingetreten ist, haben sich $^4/_5$ bis $^5/_6$ der Schäffer'schen Sulfosäure als Alkalisalz in der Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages abgeschieden und werden ohne Weiteres von dem in Lösung bleibenden neuen Sulfosalze mechanisch getrennt.

III.

Die unter I. genannte Naphtolsulfosäureschmelze (als geeigneter Grad der Verdünnung hat sich 1 Gewichtstheil Schmelze auf 3 Gewichtstheile Wasser erwiesen) wird mit ungefähr $^2/_3$ derjenigen Menge von kaustischem Alkali versetzt, welche nöthig wäre, um das Ganze neutral zu machen. Beim Erkalten scheiden sich ca. $^4/_5$ der Schäffer'schen Sulfosäure als saures Alkalisalz aus. Das Filtrat enthält unsere neue α-Säure neben wenig Schäffer'scher Monosulfosäure und geringen Verunreinigungen.

Die auf die vorstehend unter I., II. und III. geschilderte Weise von der Schäffer'schen Monosulfosäure zum grössten Theil befreiten Filtrate sind unmittelbar zur Darstellung der Azofarbstoffe geeignet.

Es können jedoch auch diese Farben, bevor sie in den Handel gebracht werden, von den geringen Mengen der sie ein wenig verschlechternden, aus der Schäffer'schen Monosulfosäure gebildeten Farbstoffe befreit werden.

Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, die Filtrate selbst von dem Reste der Schäffer'schen Monosulfosäure, z. B. mit der in unserer Patentschrift Nr. 18027 geschilderten Trennungsmethode mittelst Alkohols oder mit der im zweiten Zusatzpatent (D. R.-P. Nr. 26231) dargestellten Trennungsmethode mittelst Diazobenzols etc., oder in irgend einer anderen Weise zu befreien.

Patentansprüche:

Die theilweise Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure aus dem durch schnelle Sulfonirung bei mässiger Temperatur entstehenden Gemisch dieser Säure und der sogenannten Bayer'schen α-Monosulfosäure des β-Naphtols

a) durch Neutralisiren des Gemisches mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien und darauf folgendes Kochen und Eindampfen, oder
b) durch Neutralisiren mit Soda, Potasche oder anderen kohlensauren Alkalien in der Kälte, oder
c) durch Neutralisiren mit kaustischem Kali bis zu etwa $^2/_3$ Basicität und Erkalten des Gemenges,

sowie durch mechanische Trennung der hierbei sich bildenden Salze der Schäffer'schen Monosulfosäure von dem in Lösung bleibenden, wenig verunreinigten Salze der α-Monosulfosäure.

Nr. 27346. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtalinsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben.

Louis Freund in St. Ludwig (Ober-Elsass).

Vom 24. Februar 1883.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Umwandlung der beiden bei der Behandlung des Naphtalins mit überschüssiger Schwefelsäure in höherer Temperatur entstehenden, als α- und β- unterschiedenen Naphtalindisulfosäuren in Amidonaphtalindisulfosäuren und die Verwendung der auf diese Weise hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren für die Fabrikation von Farbstoffen.

Amidonaphtalindisulfosäuren oder Naphtylamindisulfosäuren sind, wie es scheint, auch schon auf anderen Wegen erhalten worden (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 821).

Die aus dieser Säure erhaltene Diazoverbindung wurde mit folgenden Basen und Phenolen combinirt:

Diphenylamin, Naphtylamin, Phenol, Resorcin;
α-Naphtol, β-Naphtol und Aethern;
Phenole.

Wie nun aus dem Schlusssatze der dortigen Mittheilung hervorgeht, sind diese angeführten Azofarbstoffe in Wasser nicht löslich, sondern nur alkohollöslich, denn der Schlusssatz heisst:

„Die mit Sulfosäuren der Phenole erzeugten Farbstoffe sind in Wasser löslich."

Die Farbstoffe, welche die Diazoverbindung der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Amidonaphtalinsulfosäure mit obigen Basen und Phenolen giebt, sind jedoch in Wasser leicht löslich und unterscheiden sich also hierin vortheilhaft von den oben erwähnten.

Die an genanntem Orte aufgeführte Naphtylamindisulfosäure ist ein Derivat des α-Naphtylamins.

Die aus Naphtalindisulfosäure hergestellte Amidonaphtalindisulfosäure ist jedoch ein Derivat des β-Naphtylamins und werden hierfür folgende Beweise vorgebracht.

Durch Kochen der wässerigen sauren Lösung der Diazonaphtalindisulfosäure erhält man eine Naphtoldisulfosäure. Das Natriumsalz dieser Naphtoldisulfosäure ist in Alkohol von 80° Tralles sehr leicht löslich und giebt, mit Diazoxylidin combinirt, einen Farbstoff, welcher vollständig identisch ist mit dem Farbstoff aus Diazoxylidin und dem in Alkohol von 80° Tralles leicht löslichen Salze der β-Naphtoldisulfosäure.

Der analoge Farbstoff aus α-Naphtoldisulfosäure ist in alkalischer Lösung gelb, in saurer jedoch blauroth, hat also Eigenschaften, welche eine Verwechselung mit den entsprechenden Derivaten des β-Naphtols unmöglich machen.

Ueberhaupt zeigen die Naphtylamindisulfosäure und die daraus hergestellte Naphtoldisulfosäure in keiner Beziehung das Verhalten der α-Derivate. Alle bis jetzt bekannten Sulfosäuren des α-Naphtylamins geben, mit Salpetersäure behandelt, entweder Binitronaphtol oder Binitronaphtolmonosulfosäure.

Andererseits lassen sich alle Sulfosäuren des α-Naphtols durch entsprechende Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls in dieselben Producte überführen.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Naphtylamindisulfosäure und Naphtoldisulfosäure zeigen ein solches Verhalten nicht und sind also auch dadurch als β-Derivate charakterisirt.

1. Darstellung der Amidonaphtalindisulfosäuren.

Als Ausgangsmaterial verwende ich die freie Naphtalin-α- und Naphtalin-β-disulfosäure oder deren Salze, jede für sich oder ein Gemisch derselben.

Durch Behandlung von Naphtalin mit überschüssiger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160 bis 200° C. erhält man beide Naphtalindisulfosäuren, welche mittelst des Kalksalzes mit Leichtigkeit getrennt werden können.

Die freien Säuren oder beliebige Salze derselben lassen sich durch Behandlung mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit Nitraten und Schwefelsäure in Mononitroproducte überführen, welche, der Reduction unterworfen, die entsprechenden Amidonaphtalindisulfosäuren liefern.

Erstes Beispiel.

20 kg Naphtalin werden mit 100 kg concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf 160 bis 200° erhitzt; hierauf lässt man erkalten und trägt unter Vermeidung allzu grosser Temperaturerhöhung 40 kg Salpetersäure von 50 Proc. oder die entsprechende Menge eines Nitrates ein. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Reactionsmasse in 200 Liter Wasser eingetragen und mit Eisenfeilspänen reducirt.

Durch Behandeln mit Kalkmilch erhält man die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäure, welche durch Eindampfen concentrirt und dann verwendet werden können.

Zweites Beispiel.

33 kg naphtalindisulfosaures Natron werden in 50 kg concentrirter Schwefelsäure gelöst und 25 kg Salpetersäure oder die entsprechende Menge eines Nitrates langsam eingetragen. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe, wie oben angegeben.

2. Darstellung der Farbstoffe.

a) Die Diazoverbindungen der so hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren verbinden sich sehr leicht mit Phenolen, Oxyphenolen, deren Aethern, Homologen und Sulfosäuren, mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen, deren Homologen und Sulfosäuren, ferner mit Amidoazokörpern, deren Homologen und Sulfosäuren.

b) Im Weiteren verbindet sich die Amidonaphtalindisulfosäure mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren. Alle diese Azoverbindungen sind Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich sind.

Erstes Beispiel.

Eine Lösung von 30 kg der nach oben beschriebenem Verfahren hergestellten Amidonaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser wird mittelst 6,9 kg Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeführt, um sie in eine mit Eis gekühlte alkalische Lösung von 9,4 kg Phenol in

100 Liter Wasser einlaufen zu lassen. Der Farbstoff ist gelborange und wird ausgesalzen.

Wenn man das Phenol ersetzt durch 10,5 kg Anisol oder 12,5 kg Orcin, 11 kg Resorcin, 20 kg Benzylresorcin, so erhält man Farbstoffe von Rothorange bis Braunorange.

Zweites Beispiel.

Ponceaurothe Farbstoffe erhält man aus obiger Menge der Diazoverbindungen mit 14,4 kg Naphtol, 17,2 kg Naphtoläthyläther, 22,4 kg Naphtolsulfosäure, 30,4 kg Naphtoldisulfosäure, 16 kg Dioxynaphtalin.

Drittes Beispiel.

Man lässt die oben angegebene Menge der Diazoverbindung in die salzsaure Lösung einer der nachstehend angegebenen Basen einlaufen. Vor dem Aussalzen wird alkalisch gemacht.

9,3 kg Anilin,	18,0 kg Amidoazobenzol,
10,5 „ Toluidin,	26,0 „ Amidoazobenzolmonosulfosäure,
11,7 „ Xylidin,	
17,2 „ Sulfanilsäure,	34,0 „ Amidoazobenzoldisulfosäure.
18,6 „ Xylidinsulfosäure,	

Diese Verbindungen ergeben bordeauxrothe bis violette Farbstoffe.

14,3 kg α-Naphtylamin,	12,1 kg Monäthylanilin,
14,3 „ β-Naphtylamin,	15,9 „ Diphenylamin,
30,3 „ Amidonaphtalindisulfosäure,	23,9 „ Diphenylaminsulfosäure.
12,1 „ Dimethylanilin,	

Diese Verbindungen ergeben gelbbraune bis rothbraune Farbstoffe.

Viertes Beispiel.

In eine alkalisch gehaltene Lösung von 30 kg Amidonaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser lässt man langsam die Diazoverbindungen nachstehender Körper einfliessen; der Farbstoff entwickelt sich sofort oder erst beim Ansäuern mit Essigsäure. Diese Farbstoffe stimmen im Wesentlichen überein mit den schon angegebenen aus Diazonaphtalindisulfosäure gewonnenen Basen.

Man verwendet also die Diazoverbindung von:

9,3 kg Anilin,	18,0 kg Amidoazobenzol,
10,5 „ Toluidin,	26,0 „ Amidoazobenzolmonosulfosäure,
11,7 „ Xylidin,	34,0 „ Amidoazobenzoldisulfosäure,
17,2 „ Sulfanilsäure,	14,3 „ α- und β-Naphtylamin,
18,6 „ Xylidinsulfosäure,	30,3 „ Amidonaphtalindisulfosäure.

Die Diazonaphtalindisulfosäure geht beim Erhitzen in wässeriger Lösung in eine Naphtoldisulfosäure über. Diese liefert orange, ponceaurothe bis bordeauxrothe Farbstoffe mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, des Amidoazobenzols, dessen

Homologen und Sulfosäuren, des α- und β-Naphtylamins und dessen Sulfosäuren.

Patentanspruch: Die Herstellung von Amidonaphtalindisulfosäuren durch Reduction der in Nitroproducte übergeführten Naphtalindisulfosäuren, sowie ferner die Herstellung von Farbstoffen aus den so gewonnenen Amidonaphtalindisulfosäuren durch Einwirkung der Diazoverbindungen derselben auf die unter 2a) angeführten Körper oder durch Einwirkung der Amidonaphtalindisulfosäuren auf die Diazoverbindungen der unter 2b) angeführten Körper.

Nr. 27954. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Benzidins und Benzidinsulfons, sowie zur Darstellung neuer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen derselben und Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 5. December 1883.

Benzidindisulfosäure entsteht nach Peter Griess (Ber. 14, 300), wenn man Benzidin mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure in einem Oelbade auf ca. 170° C. kurze Zeit erhitzt.

Wir haben gefunden, dass, wenn man längere Zeit, jedenfalls über eine Viertelstunde, und besonders bei höheren Temperaturen als 170° erhitzt, neben der Benzidinsulfosäure in wechselnden Mengen auch eine Benzidintrisulfosäure und eine Benzidintetrasulfosäure, sowie ferner eine Mono- und eine Disulfosäure entstehen, welche letztere beide wahrscheinlich Sulfosäuren eines Benzidinsulfons sind, und deren Formen also

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2NH_2SO_3H \\ | \\ C_6H_3NH_2 \end{matrix}\right\} SO_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_2NH_2SO_3H \\ | \\ C_6H_2NH_2SO_3H \end{matrix}\right\} SO_2$$

lauten werden.

Von diesen fünf Körpern entstehen die von uns neu entdeckten, besonders die neue Disulfosäure des Benzidinsulfons, sowie die Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins desto reichlicher, je länger man erhitzt und je höher man die Temperatur, jedoch ohne eine Verkohlung herbeizuführen, steigert, dagegen nur in geringer und kaum lohnender Menge, wenn man nur die Temperatur und Zeitdauer anwendet, welche zur Erzeugung der Griess'schen Disulfosäure erforderlich ist. Es lässt sich nämlich die Monosulfosäure des Benzidinsulfons in die entsprechende Disulfosäure und die Disulfosäure des Benzidins in die entsprechende Tri- und Tetrasulfosäure durch weiteres Erhitzen mit Schwefelsäure überführen.

Wir haben es vortheilhaft gefunden, bei Temperaturen von 170 bis 200° ca. eine Stunde lang oder darüber zu erhitzen, bemerken

jedoch, dass Zeit und Temperatur einander ergänzen und ersetzen, so dass man bei höherer Temperatur früher den Process unterbrechen kann.

Wir haben ferner gefunden, dass sich dieses Resultat ebenfalls ergiebt, wenn man das schwefelsaure Salz oder ein anderes Salz des Benzidins an Stelle des freien Benzidins in die Verarbeitung nimmt. Die Reaction verläuft ferner vortheilhafter, wenn man einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure, also etwa die drei- bis vier- oder mehrfache statt der zweifachen Gewichtsmenge, in die Verarbeitung nimmt.

An Stelle der rauchenden Schwefelsäure kann man auch die Pyroschwefelsäure, das Schwefelsäureanhydrid oder das Monochlorhydrin oder Gemenge dieser Stoffe mit 66er Schwefelsäure benutzen, wobei die Quantität naturgemäss entsprechend variirt, dagegen musste bei der Anwendung der 66er Schwefelsäure, die an sich nicht ausgeschlossen ist, deren Menge und die Zeitdauer des Erhitzens bedeutend gesteigert werden.

Die Schmelze, welche im Wesentlichen ausser überschüssiger Schwefelsäure das Gemenge der Disulfosäure des Benzidins und der oben genannten, von uns neu entdeckten Stoffe enthält, wird in Wasser (ungefähr die zwanzigfache Menge des angewendeten schwefelsauren oder freien Benzidins) unter Umrühren eingetragen.

Hierbei lösen sich die Tri- und Tetrasulfosäuren des Benzidins in Wasser auf, während die Griess'sche Disulfosäure, sowie die oben genannte Mono- und Disulfosäure des Benzidinsulfons sich in einem innigen Gemenge zu Boden setzen, mechanisch von der Lauge getrennt werden und nach Wunsch mit Wasser ausgewaschen werden können.

II. Die Tri- und die Tetrasulfosäure des Benzidins geben in der Combination mit Aminen und Phenolen, die weiter unten genannt sind, werthvolle rothe bis violette Farben von (bei Anwendung beider Säuren) oft fast gleichen Nuancen und Eigenschaften, weshalb sie ebensowohl zusammen als getrennt verwerthet werden können.

Zum Zwecke der Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure kann man das Gemisch entweder eindampfen, bis das Sulfosäuregemenge herauskrystallisirt, oder durch Natron, Kalk oder deren Carbonate und dergleichen abstumpfen.

Zur Trennung dieser beiden Körper von einander wenden wir das Verfahren der Darstellung und der Trennung ihrer Barytsalze an, da, wie wir gefunden haben, das Baryumsalz der Trisulfosäure in Wasser leicht löslich, das der Tetrasulfosäure dagegen schwer löslich ist. Die Art der Trennung ergiebt sich hieraus für den Fachmann von selbst.

Es werden sich aber mit Leichtigkeit noch mehrere andere Trennungsmethoden auffinden lassen.

III. Das Gemenge der Griess'schen Disulfosäuren des Benzidins und der beiden Sulfosäuren des Benzidinsulfons würde mit den unten genannten Aminen und Phenolen und deren Sulfosäuren rothviolette

bis violette Farben ergeben und lässt sich in dieser Combination daher verwenden.

Einzeln ergiebt die Disulfosäure des Benzidins, wie Peter Griess bereits an citirter Stelle mittheilt, mit den Sulfosäuren der Naphtole violett- bis braunrothe Farbstoffe. Dagegen ergeben die genannten beiden neu entdeckten Sulfosäuren des Benzidinsulfons, wie wir durch zahlreiche Versuche festgestellt haben, in Combination mit gewissen Phenolen und deren Sulfosäuren rothe bis violette und in Combination mit gewissen Aminen und deren Sulfosäuren violette bis blaue Farbstoffe.

Es ist daher unter Umständen erwünscht, auch diese neuen Körper von einander zu trennen.

Hierzu haben wir folgendes Verfahren gefunden:

Kocht man das Gemenge mit einer reichlichen Menge Wasser auf, so löst sich die neue Disulfosäure des Benzidinsulfons auf, während die anderen beiden Körper selbst in heissem Wasser fast unlöslich sind. Hat sich bei dem ersten Aufkochen nicht die gesammte neue Disulfosäure gelöst, so wird abfiltrirt und der Rückstand von Neuem und eventuell noch öfter mit Wasser aufgekocht.

Da der hierbei aufgelöste Stoff, nämlich die neue Disulfosäure, der werthvollste des Gemenges ist, so wird man ihn möglichst vollständig zu gewinnen suchen. Man erhält ihn aus der Lösung in Form eines Salzes durch Neutralisiren derselben mit einer geeigneten Base oder in freiem Zustande durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zu der vorher genügend concentrirten Lösung oder durch Aussalzen mit Kochsalz, sowie, wenngleich weniger bequem, durch blosses Eindampfen der Lösung.

Das nach dem Ausziehen der Disulfosäure des Benzidinsulfons verbleibende Gemenge der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins und der neuen Monosulfosäure des Benzidinsulfons kann in der Weise getrennt werden, dass dasselbe mit Wasser unter Zusatz eines Ueberschusses von fein vertheiltem kohlensaurem Kalk oder Baryt oder dergleichen gekocht wird. Hierbei löst sich das Gemenge auf, und es entstehen die Kalk- oder Baryumsalze beider Sulfosäuren.

Man trennt den überschüssigen kohlensauren Kalk (Baryt) mechanisch und dampft die Lösung ein.

Das schwer lösliche Kalk- oder Baryumsalz der Monosulfosäure des Benzidinsulfons scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in gelben Krystallen aus und wird mechanisch getrennt, während zuletzt das Salz der Griess'schen Benzidinsulfosäure in Lösung bleibt und durch weiteres Eindampfen und Krystallisiren oder durch Aussalzen oder in anderer Weise frei dargestellt werden kann.

IV. Da, wie erwähnt, die Disulfosäure des Benzidinsulfons der werthvollste der gefundenen Körper ist, so kann man die dargestellte Monosulfosäure des Benzidinsulfons auch zweckmässig in ihre Disulfo-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

säure überführen. Es geschieht dies durch längeres Erhitzen mit der doppelten oder grösseren Menge rauchender Schwefelsäure oder deren genannter Aequivalente auf 170° und darüber.

V. Die Darstellung von Farbstoffen mittelst der neu entdeckten Sulfosäuren geschieht in der bekannten Weise, dass man dieselben durch Einwirkung von salpetriger Säure in ihre bezw. Tetrazoverbindungen überführt und diese auf die in Lösung befindlichen Amine und Phenole und deren Sulfosäuren einwirken lässt.

Die Neuheit der nachstehend erwähnten Verfahren besteht daher im Wesentlichen in der Wahl der hier vorgeschriebenen Stoffe zur bezweckten Erzielung bestimmter neuer Farbstoffe, während im Uebrigen die bekannten äquivalenten Mengenverhältnisse zu Grunde zu legen sind, und die weitere Verfahrungsweise dem praktischen Farbenchemiker bekannt ist.

Man bereitet nämlich in dieser Weise:

A. Unter Benutzung der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins:
1. einen dunkelrothen Farbstoff durch Combination mit β-Naphtylamin;
2. einen violettrothen Farbstoff durch Combination mit Dimethyl-β-naphtylamin;
3. einen rothen Farbstoff durch Combination mit Naphthionsäure;
4. rothe Farbstoffe durch Combination mit den verschiedenen β-Naphtylaminsulfosäuren.

B. Unter Benutzung der Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins:
1. einen braunrothen Farbstoff durch Combination mit β-Naphtol;
2. einen scharlachrothen Farbstoff durch Combination mit der Bayer'schen α-Monosulfosäure des β-Naphtols;
3. dunkelrothe Farbstoffe durch Combination mit den beiden Disulfosäuren des β-Naphtols.

C. Unter Benutzung der neuen Monosulfosäure des Benzidinsulfons:
1. einen rothvioletten Farbstoff durch Combination mit dem α-Naphtylamin;
2. rothe Farbstoffe durch Combination mit β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren;
3. einen braunvioletten Farbstoff durch Combination mit Naphthionsäure;
4. rothe Farbstoffe durch Combination mit β-Naphtol und dessen Mono- und Disulfosäuren;
5. einen violetten Farbstoff durch Combination mit Dimethyl-β-naphtylamin.

D. Unter Benutzung der Disulfosäure des Benzidinsulfons:
1. einen braunvioletten Farbstoff durch Combination mit α-Naphtylamin;

2. einen braunvioletten Farbstoff durch Combination mit Naphthionsäure;
3. violette Farbstoffe durch Combination mit β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren;
4. einen blauen Farbstoff durch Combination mit Phenyl-β-naphtylamin;
5. einen blauen Farbstoff durch Combination mit Dimethyl-β-naphtylamin;
6. einen dunkelrothen Farbstoff durch Combination mit β-Naphtol;
7. einen dunkelrothen Farbstoff durch Combination mit der Bayer'schen α-Monosulfosäure des β-Naphtols;
8. einen blaurothen Farbstoff durch Combination mit der Schäffer'schen β-Monosulfosäure des β-Naphtols;
9. rothe Farbstoffe mit den beiden Disulfosäuren des β-Naphtols.

Patentansprüche:

1. Die Erzeugung einer neuen Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins, einer neuen Monosulfo- und einer neuen Disulfosäure des Benzidinsulfons im Gemenge mit der von Peter Griess gefundenen Disulfosäure des Benzidins durch längeres, mehr als viertelstündiges, Erhitzen von freiem Benzidin oder dessen Salzen, namentlich des schwefelsauren Benzidins, mit der zwei- und mehrfachen Menge rauchender oder 66er Schwefelsäure oder einer analogen Menge der Pyroschwefelsäure oder des Schwefelsäureanhydrids oder des Monochlorhydrins bei Temperaturen von über 170° C.; ferner die Trennung der Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins von den übrigen genannten Stoffen durch Eingiessen der Schmelze in Wasser.
2. Das Verfahren der Trennung der Trisulfosäure von der Tetrasulfosäure des Benzidins vermöge der Leichtlöslichkeit des Barytsalzes der ersteren und der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes der letzteren in Wasser.
3. Das Verfahren der Trennung der neuen Disulfosäure des Benzidinsulfons von der mit ihr gemischten Monosulfosäure des Benzidinsulfons und der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins durch Auskochen des Gemisches mit Wasser, sowie das Verfahren der Trennung der Monosulfosäure des Benzidinsulfons aus dem restirenden Gemenge durch Darstellung und Krystallisation des schwer löslichen Kalk- oder Baryumsalzes derselben.
4. Die Ueberführung der Monosulfosäure des Benzidinsulfons in ihre Disulfosäure durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure oder deren Aequivalenten bis über 170° C.

5. Das Verfahren der Darstellung der vorstehend unter V. bezeichneten neuen Farbstoffe durch Paarung der daselbst unter A., B., C. und D. angegebenen Sulfosäuren des Benzidins und des Benzidinsulfons in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit den bezeichneten Aminen und Phenolen und deren Sulfosäuren.

Nr. 28753. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren.

Paul Böttiger in Lodz.

Vom 27. Februar 1884.

(Uebertragen auf die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Das Verfahren besteht in der Darstellung neuer Farbstoffe durch Combination von Tetrazodiphenyl mit den Naphtylaminen oder deren Sulfosäuren und wird in der Weise ausgeführt, dass man wässerige Lösungen von Tetrazodiphenylsalzen mit wässerigen Lösungen von Salzen des α- oder β-Naphtylamins oder mit wässerigen Lösungen von Salzen der verschiedenen Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins zusammenbringt.

Anstatt wässerige Lösungen von Naphtylaminsalzen anzuwenden, kann man auch alkoholische Lösungen von α- oder β-Naphtylamin oder in Wasser fein vertheilte Salze des α- oder β-Naphtylamins verwenden. Durch Combination von Tetrazodiphenyl mit den beiden Naphtylaminen erhält man in Wasser unlösliche, in Spiritus lösliche Farbstoffe, die sich durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder -monochlorhydrin leicht in ihre bezw. Mono- und Disulfosäuren überführen lassen, deren Alkalisalze wasserlösliche, gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe bilden. Bei Anwendung von α-Naphtylamin erhält man rothe Farbstoffe, während β-Naphtylamin in Combination mit Tetrazodiphenyl mehr gelbrothe Farbstoffe liefert. Combinirt man Tetrazodiphenyl mit den Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins, so erhält man Körper, die sich in säurefreiem Wasser lösen und deren Alkalisalze ebenfalls gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe sind. Die Darstellung der letztgenannten Körper kann sowohl in der Weise geschehen, dass man die wässerige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes in eine alkalische, wässerige Lösung eines Salzes der α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren einlaufen lässt, wobei man die letztere Lösung stets alkalisch hält und wobei direct alkalische Lösungen der neuen Farbstoffe entstehen, als auch, indem man die wässerige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes zu in Wasser fein vertheilter oder in Alkohol gelöster (?) α- oder β-Naphtylaminsulfosäure giebt.

Die Reaction, d. h. die Bildung dieser neuen Farbstoffe verläuft jedoch dann am glattesten, wenn man die Lösung eines Tetrazodiphenyl-

salzes in die Lösung der verschiedenen Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins einlaufen lässt, welcher man so viel essigsaures Natron zugesetzt hat, dass nach dem Vereinigen der beiden Lösungen keine freie, starke Säure, wie Schwefel- oder Salzsäure, sondern nur etwas Essigsäure vorhanden ist.

Es erfolgt jedoch die Bildung der Farbstoffe auch dann nicht momentan, sondern allmählich und bedarf mehrerer Stunden Zeit.

Die neuen Farbstoffe entstehen durch Combination je eines Molecüls Tetrazodiphenyl mit je 2 Mol. α- oder β-Naphtylamin oder α- oder β-Naphtylaminsulfosäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_4N{=}N\,.\,Cl\\ C_6H_4N{=}N\,.\,Cl\end{matrix}\right. & + & 2\,(C_{10}H_7NH_2HCl)\\ \text{Tetrazodiphenyl-chlorid} & & \alpha\text{- oder }\beta\text{-Naphtyl-aminchlorhydrat}\end{matrix}$$

$$= 2\,HCl + \begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_4N{=}N\,.\,C_{10}H_6NH_2HCl\\ C_6H_4N{=}N\,.\,C_{10}H_6NH_2HCl\end{matrix}\right.\\ \text{Chlorhydrate der neuen Farbstoffe}\end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_4N{=}N\,.\,Cl\\ C_6H_4N{=}N\,.\,Cl\end{matrix}\right. & + & 2\,(C_{10}H_6SO_3NaNH_2)\\ \text{Tetrazodiphenyl-chlorid} & & \alpha\text{- oder }\beta\text{-naphtylamin-sulfos. Natron}\end{matrix}$$

$$= 2\,NaCl + \begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C_6H_4N{=}N\,.\,C_{10}H_5SO_3H\,.\,NH_2\\ C_6H_4N{=}N\,.\,C_{10}H_5SO_3H\,.\,NH_2.\end{matrix}\right.\\ \text{neue Farbstoffe.}\end{matrix}$$

Die Salze des Tetrazodiphenyls entstehen, wie bekannt, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze des Benzidins.

Beispiel I.

25,7 kg salzsaures Benzidin oder 28,2 kg schwefelsaures Benzidin oder eine äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure von 20° B. in 500 Liter Wasser fein vertheilt und es wird sodann unter kräftigem Rühren langsam und in kleinen Portionen eine Lösung von 13,8 kg Natrium von 100 Proc. in 150 Liter Wasser zugesetzt.

Es ist zweckmässig, die zu diazotirenden Benzidinsalze nicht getrocknet, sondern möglichst in feuchtem Zustande als Paste anzuwenden, da getrocknete Benzidinsalze sich schwer und langsam diazotiren. Das Benzidinsalz löst sich auf und es entsteht eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man in eine Lösung von 36,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 2000 Liter Wasser unter Umrühren einlaufen. Es entsteht ein Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen mechanisch von der Lauge getrennt, ausgewaschen und getrocknet wird. Zum Zweck der Ueberführung des so erhaltenen spirituslöslichen Farbstoffes in seine Sulfosäure rührt man z. B. 25 kg desselben, fein gemahlen und gesiebt, unter Abkühlung in 75 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt langsam ein und erwärmt dann so

lange auf 30° C., bis eine herausgenommene Schmelze in ammoniakalischem Wasser klar und vollständig löslich ist. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Masse in ca. 100 Liter kaltes Wasser eingerührt; die entstandene Sulfosäure scheidet sich als Niederschlag ab, wird mechanisch von der Lauge getrennt und in bekannter Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz übergeführt. Behufs Darstellung einer Disulfosäure des durch Combination von Tetrazodiphenyl mit α-Naphtylamin entstehenden Körpers rührt man ebenfalls z. B. 25 kg desselben in 75 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen ein, setzt dann noch 75 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt zu und erhitzt ca. eine Stunde lang auf 50 bis 60° C. Die Schmelze giesst man dann in 3000 Liter Wasser, bringt zum Kochen, sättigt mit Kalkmilch, filtrirt und zersetzt das im Filtrat enthaltene Kalksalz der Disulfosäure durch kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak. Man erhält so Lösungen des Natron- oder Ammoniaksalzes der Disulfosäure des α-Amidonaphtalintetrazodiphenyls, die man entweder, nachdem man sie vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk mechanisch getrennt hat, zur Trockne bringt oder aus ihnen in üblicher Weise durch Eindampfen und Aussalzen mit Kochsalz die darin enthaltenen Salze gewinnt.

Beispiel II.

25,7 kg salzsaures Benzidin oder 28,2 kg schwefelsaures Benzidin oder eine äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden in derselben Weise, wie in Beispiel I angegeben, diazotirt und die entstehende Lösung von Tetrazodiphenylchlorid in eine Lösung von 55 kg naphthionsaurem Natron, sowie von 12 kg essigsaurem Natron in 1000 Liter Wasser unter starkem Rühren langsam einlaufen gelassen.

Nach ca. 24stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoffbrei mechanisch von der Lauge getrennt, in üblicher Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz verwandelt und getrocknet. Der so erhaltene neue Farbstoff färbt Wolle und Baumwolle, letztere auch ohne Anwendung von Beizen, echt roth.

Patentansprüche:

1. Darstellung neuer spirituslöslicher Farbstoffe durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- oder β-Naphtylamin oder deren Salzen.
2. Ueberführung der unter 1. erhaltenen spirituslöslichen Farbstoffe in ihre Mono- und Disulfosäuren, durch Behandeln dieser spirituslöslichen Farbstoffe oder deren Salze mit concentrirter Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Monochlorhydrin.
3. Darstellung neuer wasserlöslicher Farbstoffe durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit den Mono- oder Disulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins oder mit Salzen dieser Sulfosäuren.

Nr. 28820. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung brauner und rother Farbstoffe.

Dr. Ludwig Paul in Elberfeld.

Vom 13. December 1883.

A. Darstellung brauner Farbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung der braunen Farbstoffe, welche für die Herstellung der rothen Farbstoffe verwendet werden, besteht darin, dass Diazoazobenzol, dessen Homologe und Sulfosäuren mit den schwer löslichen Modificationen der Monosulfosäuren des α- und β-Naphtylamins, am besten in schwach essigsaurer Lösung und in molecularen Verhältnissen zusammengebracht werden.

Die aus den nicht sulfirten Diazoazoverbindungen erhaltenen Farbstoffe werden behufs weiterer Verwendung sulfirt, wobei im Allgemeinen gelbere Nuancen erhalten werden, als direct aus den Sulfosäuren der Diazoverbindungen entstehen.

Beispiel I.

50 kg amidoazobenzolsulfosaures (am besten disulfosaures) Natron werden in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 50 kg Salzsäure und 10 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Diazoazobenzolsulfosäure wird ausgesalzen, auf Filtern gesammelt und in eine schwach essigsaure Lösung von 36 kg naphthionsaurem Natron in 1000 Liter Wasser eingerührt. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit Ammoniak übersättigt und der gebildete Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet.

Beispiel II.

50 kg Amidoazobenzol (am besten salzsaures Salz) werden in 500 Liter Wasser und 50 kg Salzsäure gut aufgerührt, unter Abkühlung wird dann eine Lösung von 20 kg salpetrigsaurem Natron in 40 kg Wasser langsam zugeführt. Nach ca. 5 Stunden ist alles bis auf kleine Reste Harz in Lösung gegangen. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Kochsalz, wodurch das Diazoazobenzol in glänzenden Blättchen ausfällt. Die Diazoverbindung wird auf Filtern gesammelt und in eine Lösung von 80 kg naphthionsaurem Natron eingerührt. Der Farbstoff ist nach einstündigem Stehen vollkommen ausgefallen, wird danach abfiltrirt und nach dem Auswaschen getrocknet.

Um den Farbstoff verwendbar zu machen, wird derselbe sulfirt. Dasselbe kann durch alle zur Zeit bekannten Sulfirungsmittel und Methoden geschehen, am besten durch rauchende Schwefelsäure (ca. 27 Proc. SO_3 enthaltend).

50 kg des im Vorhergehenden beschriebenen und gut getrockneten Farbstoffes

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$$

Tetrazobenzolamidoazonaphtalinsulfosäure

werden

a) in 150 kg rauchende Schwefelsäure (ca. 27 Proc. SO_3) bei 15 bis 20° C. eingerührt; man lässt dieselbe so lange stehen, bis eine Probe sich leicht und klar in heissem Wasser löst;

b) in 75 kg rauchende Schwefelsäure (12 bis 20 Proc. SO_3) bei 15 bis 20° C. eingetragen und danach langsam so viel rauchende Schwefelsäure (ca. 27 Proc. SO_3) zugesetzt, bis sich eine Probe klar und leicht in heissem Wasser löst.

In beiden Fällen ist im Vorhergehenden die Monosulfosäure des Amidoazokörpers in eine Disulfosäure verwandelt worden, wobei ich mich aber in keiner Weise an die Concentration der angewendeten rauchenden Säure, noch an das hier zur Anwendung gekommene Verhältniss gebunden erachte.

Dieser Farbstoff ist in jeder Beziehung identisch mit dem, welcher entsteht, wenn man im Beispiel I. die Disulfosäure des Amidoazobenzols durch die Monosulfosäure ersetzt.

Steigert man die Temperatur nach oben unter a) und b) beschriebenem Eintragen des Farbstoffes in die rauchende Schwefelsäure bis auf 80 bis 90° C. und lässt die Schmelze ca. 6 bis 10 Stunden bei dieser Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich eine Probe leicht und klar in kaltem Wasser löst, so geht die Disulfosäure in eine Trisulfosäure des Tetrazobenzolamidoazonaphtalins über.

Dasselbe wird erreicht, wenn man den nach Beispiel II. erhaltenen schwer löslichen Farbstoff in 2 Thle. rauchende Schwefelsäure (40 Proc. SO_3) bei 15 bis 20° C. einträgt und so lange auf 80 bis 90° erwärmt, bis sich eine Probe klar und leicht in kaltem Wasser löst.

In allen Fällen, gleichgültig, ob es sich um Di- oder Trisulfosäure handelt, wird die Schmelze ins Eiswasser gegossen, ausgesalzen, abfiltrirt und durch Lösen in das Ammoniumsalz verwandelt; letzteres wird aus seiner Lösung ausgesalzen, filtrirt und getrocknet.

Die nach letzterem Verfahren erhaltene Trisulfosäure des Tetrazobenzolamidoazonaphtalins ist nicht identisch mit der nach Beispiel I. aus Disulfosäure von Amidoazobenzol erhaltenen, denn die Nuance der ersteren ist eine viel gelbere oder röthere. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die dritte Sulfogruppe nach letzterem Verfahren nicht in den Amidoazobenzolrest, sondern in den des Naphtylamins gegangen.

B. Umwandlung der braunen Farbstoffe in rothe.

Die unter A. erhaltenen braunen Farbstoffe, welche vom Amidoazobenzol, dessen Homologen und deren Sulfosäuren deriviren, werden nochmals diazotirt und die erhaltenen Diazoverbindungen erzeugen:

a) mit den alkalischen Lösungen der Phenole und Naphtole, sowie deren Sulfosäuren brauchbare blaurothe Farbstoffe;

b) in mit Schwefelsäure angesäuertes kochendes Wasser eingetragen brauchbare scharlachrothe Farbstoffe.

Beispiel I.

50 kg des unter A., Beispiel I, erhaltenen Farbstoffes werden in 250 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 10 kg salpetrigsaurem Natron und 100 kg Salzsäure bei 24 stündigem Stehen diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung wird ausgesalzen, abfiltrirt, mit Wasser zu einem dünnen Brei eingerührt und in zwei gleiche Theile getheilt.

a) Die eine Hälfte wird in eine ammoniakalische Lösung von 10 kg β-naphtol-β-sulfosaurem Natron in 500 Liter Wasser eingetragen. Nach einstündigem Stehen wird der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt und getrocknet.

b) Die zweite Hälfte wird in 200 Liter kochenden Wassers eingetragen, dem vorher 5 kg concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wurde, und das Kochen so lange fortgesetzt, bis eine Stickstoffentwickelung nicht mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak übersättigt, der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt und getrocknet.

Es ist nicht nothwendig, dass der unter A., Beispiel I, erhaltene braune Farbstoff erst ausgesalzen wird, sondern die essigsaure Lösung kann direct durch die berechneten Mengen salpetrigsauren Natrons und Sulfosäure diazotirt werden.

Der gleiche Farbstoff wird erhalten, wenn die unter Nr. 20000, Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer u. Co., patentirten Farbstoffe:

1. nach obigem Verfahren diazotirt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser zersetzt und danach sulfirt werden,
2. zunächst sulfirt, dann diazotirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser zersetzt werden.

Die Methoden und Verhältnisse, nach denen dieses geschieht, finden sich unter B., Beispiel I. und Beispiel I b., A., Beispiel II a. und b.

Beispiel II.

50 kg des unter A., Beispiel II, erhaltenen schwer löslichen Farbstoffes:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—C_{10}H_5<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}$$

Tetrazobenzolamidoazonaphtalinmonosulfosäure

werden in 500 Liter Wasser und 50 kg Salzsäure aufgerührt und unter Abkühlung nach und nach 12 kg salpetrigsaures Natron in 25 Liter Wasser gelöst zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen, wobei ein Theil der gebildeten Diazoverbindung schon von selbst in den neuen Farbstoff übergegangen ist, filtrirt man die unlösliche Diazoverbindung

ab, zerreibt dieselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei und trägt denselben nach und nach in 200 Liter kochendes Wasser ein, dem vorher 5 kg concentrirte Schwefelsäure zugefügt werden, und setzt das Kochen so lange fort, bis eine Stickstoffentwickelung nicht mehr stattfindet. Der Farbstoff wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Derselbe löst sich nur sehr schwer in ammoniakalischem Wasser und färbt Seide und Wolle blauroth. Dieser schwer lösliche bordeauxartige Farbstoff kann nach den unter A., Beispiel I a. und b. angegebenen Sulfurirungsverfahren in eine Di- und Trisulfosäure übergeführt werden. Diese drei blaurothen Farbstoffe: Mono-, Di- und Trisulfosäure vom Tetrazobenzoloxyazonaphtalin unterscheiden sich nur wenig in ihrer Nuance, wohl aber in ihrer Löslichkeit und fernerhin in dem Verhalten zu Alaun. Die Mono- und Disulfosäure werden durch Alaun gefällt, die Trisulfosäure nicht. Die gleichen Farbstoffe entstehen (Di- und Trisulfosäure von Tetrazobenzoloxyazonaphtalin), wenn die unter A., Beispiel II a. und b. erhaltenen Farbstoffe (Di- und Trisulfosäure vom Tetrazobenzolamidoazonaphtalin) nach B., Beispiel II, diazotirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser gekocht werden, wobei es wiederum nicht unbedingt erforderlich ist, die braunen Farbstoffe aus der Schmelze zu isoliren, sondern die stark schwefelsäurehaltige Farbstofflösung kann direct mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons in die Diazoverbindung verwandelt werden; auch hierbei gehen die Diazoverbindungen schon vor dem Zusetzen in die neuen Farbstoffe theilweise über.

Alle unter B. erwähnten Diazoverbindungen lassen sich nach B., Beispiel I a., mit Phenolen und Naphtolen, sowie deren Sulfosäuren zu bordeauxrothen Farbstoffen vereinigen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung blaurother Farbstoffe, indem man die aus Diazoazobenzol, dessen Homologen und Sulfosäuren und den Monosulfosäuren des α- und β-Naphtylamins erhaltenen braunen Farbstoffe diazotirt und mit Phenolen und Naphtolen und deren Sulfosäuren combinirt.
2. Verfahren zur Herstellung rother Farbstoffe, indem man die vorbezeichneten braunen Farbstoffe diazotirt und mittelst kochenden Wassers, welches angesäuert ist, zersetzt.

Nr. 29067. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 16. December 1883.

Die Azofarben, die bisher in der Textilindustrie Verwendung gefunden haben, sind zumeist in Wasser lösliche Sulfosäuren, und die

mit ihnen gefärbten Stoffe zeigen manche ungünstigen Eigenschaften, von denen echt gefärbte Stoffe frei sind. Spritlösliche Azofarben sind zur Erzeugung echter Farben kaum angewendet worden.

Zwar sind in neuerer Zeit (s. Holliday's engl. Patent Nr. 2757 vom 6. Juli 1880 und Grässler, D. R.-P. Nr. 14950 vom 28. November 1880) Methoden aufgetaucht, welche die Erzeugung echter Färbungen durch Bildung unlöslicher Azofarben aus ihren Componenten auf der Faser zum Zweck haben, allein sie scheinen mit solchen Nachtheilen behaftet zu sein, dass sie sich nur spärlichen Eingang verschafft haben.

Es ist uns gelungen, durch Auffindung einer bisher unbekannten, sämmtlichen Azofarben zukommenden Eigenschaft aus den in Alkohol, nicht aber in Wasser löslichen Verbindungen der Azoreihe wasserlösliche Körper darzustellen, die vermöge der Labilität ihrer Zusammensetzung leicht in die ursprünglichen unlöslichen Farbstoffe zurückverwandelt und zur Erzeugung echter Farben auf der Faser verwendet werden können. Auf diese Weise wird es möglich, die nicht sulfurirten spritlöslichen Azofarbstoffe nutzbar zu machen.

Wird ein Azofarbstoff in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Alkohol, wenn er spritlöslich, oder Wasser, wenn er Sulfosäure ist, mit der Lösung des doppelt schwefligsauren Salzes einer Base stehen gelassen oder in passender Weise erwärmt, so tritt ein Farbenumschlag in Gelb oder Rothgelb ein und es entsteht die Doppelverbindung des Azofarbstoffes mit dem angewendeten Bisulfit. Diese Verbindung scheidet sich in krystallinischer Form ab und zeigt sich in Wasser mehr oder minder löslich.

Bei genügend feiner Zertheilung eines spritlöslichen Farbstoffes vollzieht sich eine Umwandlung in die Bisulfitverbindung auch ohne Gegenwart von Alkohol.

Wird eine solche Doppelverbindung für sich mit Wasser gekocht oder gedämpft oder mit einem Alkali versetzt, oder auch nach dem Vorgang Fremy's (Ann. chim. phys. (3) 15, 409) mit einem salpetrigsauren Salz erwärmt, so wird die Bisulfitverbindung zersetzt, und man erhält eine Fällung oder Lösung des ursprünglich angewendeten Farbstoffes oder seines Salzes.

Bringt man die Bisulfitverbindung auf die Textilfaser und setzt man diese eine der angeführten Behandlungen aus, so wird der ursprüngliche Farbstoff auf der Faser erzeugt. War die ursprüngliche Farbe in Wasser und Alkalien unlöslich, so wird auch in der Faser ein in Wasser und Alkalien unlöslicher Körper gefällt und so eine echte Färbung hervorgebracht. Besitzt der ursprüngliche Körper die Fähigkeit, mit den gebräuchlichen Mordants Lacke zu bilden, so gewährt die Anwendung einer in Wasser löslichen Bisulfitverbindung die Möglichkeit, ihn in Form seines Lackes auf der Faser zu fixiren.

In Folgendem zählen wir die Körper auf, die wir in ihre Bisulfitverbindungen verwandelt haben, indem wir für jeden einzelnen Körper

die Componenten angeben, aus denen er durch die altbekannte Azopaarung entstanden ist.

1. Anilin mit β-Naphtol.
2. Orthotoluidin mit β-Naphtol.
3. Paratoluidin „ „
4. Metaxylidin „ „
5. Orthoxylidin „ „
6. Paraxylidin „ „
7. Festes Cumidin mit β-Naphtol.
8. Flüssiges Cumidin mit β-Naphtol.
9. Im Kern äthylisirtes Xylidin mit β-Naphtol.
10. Amidoazobenzol „ „
11. α-Naphtylamin „ „
12. β-Naphtylamin „ „
13. Orthoamidoanisol „ „
14. Orthoamidophenetol „ „
15. Orthoamidoparakresoläther „ „
16. Orthoamidophenol „ „
17. „ „ Resorcin.
18. „ „ Methyl-β-naphtol.
19. „ „ Aethyl-β-naphtol.
20. Paraamidophenol „ β-Naphtol.
21. „ „ Resorcin.
22. „ „ Methyl-β-naphtol.
23. „ „ Aethyl-β-naphtol.
24. Orthochlororthoamidophenol „ β-Naphtol.
25. „ „ Resorcin.
26. „ „ Methyl-β-naphtol.
27. „ „ Aethyl-β-naphtol.
28. Parachloramidophenol „ β-Naphtol.
29. „ „ Resorcin.
30. „ „ Methyl-β-naphtol.
31. „ „ Aethyl-β-naphtol.
32. Gewöhnliches Dichlororthoamidophenol mit β-Naphtol.
33. „ „ „ Resorcin.
34. „ „ „ Methyl-β-naphtol.
35. „ „ „ Aethyl-β-naphtol.
36. Dichlorparaamidophenol mit β-Naphtol.
37. „ „ Resorcin.
38. „ „ Methyl-β-naphtol.
39. „ „ Aethyl-β-naphtol.
40. Trichloramidophenol „ β-Naphtol.
41. „ „ Resorcin.
42. „ „ Aethyl-β-naphtol.
43. „ „ „

44. Monobromorthoamidophenol mit β-Naphtol.
45. „ „ Resorcin.
46. „ „ Methyl-β-naphtol.
47. „ „ Aethyl-β-naphtol.
48. Dibromorthoamidophenol mit β-Naphtol.
49. „ „ Resorcin.
50. „ „ Methyl-β-naphtol.
51. „ „ Aethyl-β-naphtol.
52. Orthoamidonitrophenol mit β-Naphtol.
53. „ „ Resorcin.
54. „ „ Methyl-β-naphtol.
55. „ „ Aethyl-β-naphtol.
56. Orthoamidonitrochlorphenol mit β-Naphtol.
57. „ „ Resorcin.
58. „ „ Methyl-β-naphtol.
59. „ „ Aethyl-β-naphtol.
60. Orthoamidokresol mit β-Naphtol.
61. „ „ Resorcin.
62. „ „ Methyl-β-naphtol.
63. „ „ Aethyl-β-naphtol.
64. Pikraminsäure mit β-Naphtol.
65. „ „ Resorcin.
66. „ „ Methyl-β-naphtol.
67. „ „ Aethyl-β-naphtol.
68. Benzidin mit β-Naphtol.
69. „ „ Resorcin.
70. „ „ Methyl-β-naphtol.
71. „ „ Aethyl-β-naphtol.
72. Paraphenylendiamin mit β-Naphtol.
73. Anilin mit Dimethylanilin.
74. „ „ Diäthylanilin.
75. Paranitranilin mit Diphenylamin.
76. Metaamidobenzoësäure mit β-Naphtol.
77. Metaamidobenzaldehyd „ „
78. Sulfanilsäure „ „
79. α-Naphtylaminmonosulfosäure mit β-Naphtol.

Unter Methyl-β-naphtol und Aethyl-β-naphtol verstehen wir Körper, die nach dem Verfahren des erloschenen Patentes der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R.-P. Nr. 17311) oder nach anderen Methoden herstellbar sind.

Zur Ueberführung der in Form ihrer Generatoren angeführten 79 Azofarbstoffe in wasserlösliche Bisulfitverbindungen kann das doppelt schwefligsaure Salz irgend einer Basis benutzt werden, so lange dieses Salz sich in dem Medium löst, worin die Vereinigung vor sich gehen

soll. Oder es kann eine Methode eingeschlagen werden, welche die Bedingungen zur Bildung eines doppelt schwefligsauren Salzes während der Ueberführung in Bisulfitverbindungen erfüllt.

In folgenden zwei Beispielen sind die Methoden zur Ueberführung von zwei als Typen aus den obigen herausgegriffenen Azofarbstoffen in ihre Bisulfitverbindungen erläutert.

I.

Der Farbstoff 11. wird erhalten durch Diazotiren von α-Naphtylamin und darauf folgende Vereinigung mit β-Naphtol nach der allgemein bekannten Methode. Er ist bordeauxfarben, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zu seiner Ueberführung in die Bisulfitverbindung wird ein Theil in Form eines feinen Pulvers oder als Pâte mit 8 Thln. Spiritus und 2 Thln. einer concentrirten Lösung von Ammonium- oder Natriumbisulfit am Rückflusskühler oder in einem geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbade 3 bis 4 Stunden lang erwärmt. Zu dem Product werden 10 Thle. heisses Wasser gegeben, das Ganze wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann heiss filtrirt. Auf dem Filter bleibt alsdann der Theil des ursprünglichen Farbstoffes, welcher der Reaction entgangen ist, zurück und das Filtrat besteht aus einer gelben Lösung der Bisulfitverbindung des Farbstoffes. Beim Abkühlen oder auf Zusatz von Kochsalz wird die Bisulfitverbindung in krystallinischer Form abgeschieden und kann direct zum Färben verwendet werden. Der unverändert gebliebene Theil des ursprünglichen Farbstoffes lässt sich durch dieselbe Behandlung vollkommen in Bisulfitverbindung verwandeln.

II.

Der Farbstoff 78. findet sich im Handel unter dem Namen Orange 2. Er entsteht durch Diazotirung von Sulfanilsäure und nachherige Vereinigung mit β-Naphtol nach der wohlbekannten Methode. Er löst sich in Wasser, namentlich in der Wärme, auf. An sich roth, giebt er beim Färben ein Orange. Zur Ueberführung dieses Körpers in seine Bisulfitverbindung wird 1 Thl. mit 2 Thln. heissem Wasser zu einem Brei zerrieben und mit 4 Thln. einer Lösung von Natriumbisulfit, die etwa 20 Proc. schweflige Säure enthält, versetzt. Das Ganze wird $1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe der Lösung geht hierbei von Braunroth in Gelb über. Die Bisulfitverbindung wird durch Zusatz von Kochsalz in gelben Krystallen abgeschieden, die direct zum Gelbfärben verwendet werden können.

Patentansprüche:

1. Die Ueberführung der oben angeführten aus den aufgezählten Componenten in der gebräuchlichen Weise erhaltbaren Azofarbstoffe in wasserlösliche Bisulfitdoppelverbindungen durch

Behandlung in geeigneten Medien mit schwefligsauren Salzen der Alkalien oder anderer Basen.

2. Die Erzeugung echter Färbungen durch Imprägniren der Textilfaser mit der Bisulfitverbindung eines spritlöslichen Azofarbstoffes unter gleichzeitiger Anwendung oder unter Hinweglassung der gebräuchlichen Mordants, wie Thonerde, Eisen oder Chromoxydsalzen, und nachheriger Entwickelung der echten Farbe:
   a) durch Dämpfen;
   b) durch Behandlung mit alkalischen Lösungen;
   c) durch Erhitzen mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes.

Nr. 29084. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 2. März 1884.

Durch D. R.-P. Nr. 20760 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird die Darstellung einer in Wasser schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure beschrieben; aus der Patentbeschreibung D. R.-P. Nr. 22547 der Farbenfabrik, vormals Brönner in Frankfurt a. M. kennen wir eine von dieser verschiedene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Ausserdem wird in den beiden Patenten je eine leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure erwähnt.

Wir haben nun gefunden, dass die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschriebene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemenge von drei verschiedenen β-Naphtylaminmonosulfosäuren besteht. Zur Trennung benutzen wir einerseits die ungleiche Löslichkeit der Natronsalze in starkem Spiritus und andererseits die der Barytsalze in Wasser.

Das Natronsalz der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird mit der sechsfachen Menge 90- bis 95procentigen Alkohols ausgekocht, abfiltrirt und der Spiritus abdestillirt. Das in Lösung befindliche Quantum beträgt etwa die Hälfte der angewendeten Menge Substanz.

I. Aus der wässerigen Lösung des in Spiritus schwer löslichen Theiles fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie β-Naphtylaminmonosulfosäure in ganz kleinen verfilzten Nädelchen.

Durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung erhält man die Säure in kurzen, dicken Prismen.

Die Säure löst sich in 200 Thln. kochenden und 1000 Thln. 15° warmen destillirten Wassers.

In Spiritus ist sie beinahe unlöslich.

Ihre Lösungen sowie die ihrer Salze fluoresciren blau.

Das Natronsalz ist in Spiritus sehr schwer löslich (1 Thl. in 120 Thln. 96 procentigen siedenden Alkohols) und krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten grossen Prismen oder in grossen, dünnen, vierseitigen Blättchen.

Das Barytsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in prachtvollen Krystallgarben von breitgedrückten bis zu 2 cm langen Säulen. Durch salpetrige Säure entsteht aus dieser β-Naphtylaminmonosulfosäure eine Diazoverbindung von grüngelber Farbe und grosser Schwerlöslichkeit in Wasser. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser geht die Diazoverbindung quantitativ in die α-Monosulfosäure des β-Naphtols über.

II. Zur weiteren Verarbeitung des in Spiritus leicht löslichen Theiles des Natronsalzes der β-Naphtylaminmonosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden die freien Säuren durch Zusatz von Salzsäure aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes ausgeschieden und durch Kochen mit kohlensaurem Baryt deren Barytsalze dargestellt.

Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich in ziemlich geringer, ca. 10 Proc. der verarbeiteten ursprünglichen Masse betragender Menge ein Salz ab, das an seiner grossen Schwerlöslichkeit in Wasser und seinem Silberglanz leicht als das von der Farbenfabrik, vormals Brönner in D. R.-P. Nr. 22547 beschriebene erkannt wird.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes die β-Naphtylaminmonosulfosäure in prächtig silberglänzenden Blättchen.

Die aus dieser β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehende Diazoverbindung ist grüngelb gefärbt und in Wasser ziemlich löslich.

III. In Lösung bleibt das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz einer bisher ganz unbekannten β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Erst aus ganz concentrirten wässerigen Lösungen des mit reiner Säure dargestellten Barytsalzes konnten kleine, warzenförmig gruppirte, undeutliche Kryställchen erhalten werden.

Das Natronsalz ist in Spiritus leicht löslich (1 Thl. in ca. 10 Thln. siedenden Alkohols) und konnte aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden.

Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sowohl der Salze als der freien Säure fluoresciren rothblau. Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt die β-Naphtylaminmonosulfosäure in langen, bis zu 1 cm messenden feinen Nädelchen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Säure löst sich in 260 Thln. siedenden und in 590 Thln. 15° warmen destillirten Wassers; in Spiritus ist sie beinahe unlöslich.

Lässt man salpetrige Säure auf die β-Naphtylaminmonosulfosäure einwirken, so findet bei hinreichender Verdünnung zunächst Lösung und nachher Ausscheidung der grüngelb gefärbten, in Wasser schwer

löslichen Diazoverbindung statt. Kocht man diese mit angesäuertem Wasser, so erhält man eine neue β-Naphtolmonosulfosäure. Die Lösung des Natronsalzes derselben fluorescirt grünblau, durch Eisenchlorid wird sie ganz schwach violettroth gefärbt. Auf Zusatz von Diazonaphthionsäure entsteht ein Azofarbstoff, der durch Kochsalz in rothen Flocken ausgefällt wird und Wolle roth färbt.

Die beim Färben damit erzielte Nuance ist viel gelber als die mit dem Farbstoff aus Schäffer'scher Säure und blauer als die mit dem der α-Monosulfosäure des β-Naphtols erhaltene.

Technischen Werth besitzen die Farbstoffe aus dieser neuen β-Naphtolmonosulfosäure nicht, weil sie nicht rein genug färben.

Anstatt der Barytsalze kann man zur Trennung der in dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz enthaltenen β-Naphtylaminmonosulfosäuren auch die Kalk- oder Strontiumsalze verwenden.

Auch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden in heissem Spiritus leicht löslichen Natronsalze in kaltem Alkohol lassen sich die Brönner'sche und die neue Säure ziemlich vollständig trennen; während nämlich das Natronsalz unserer Säure in heissem und kaltem Alkohol ziemlich gleich löslich ist, ist die Löslichkeit desjenigen der Brönner'schen Säure in heissem Spiritus fünfmal so gross als in kaltem; lässt man daher die alkoholische Lösung der Natronsalze stehen, so scheidet sich das der Brönner'schen Säure grösstentheils ab.

Durch Combination der unter III. beschriebenen neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche sich von denjenigen aus der β-Naphtylaminmonosulfosäure I. zu erhaltenden sehr wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich besonders scharf an damit gefärbter Baumwolle.

Während z. B. der Farbstoff aus β-Naphtylaminmonosulfosäure I. und der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Naphthionsäure) sehr blau ponceauroth, der mit der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Laurent'scher Sulfonaphtalidamsäure) hell bordeauxroth färbt, erzielt man mit den entsprechenden Farbstoffen der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. Farben von den Nuancen eines Ponceau 2 R bezw. eines blauen Ponceau.

Die Farbstoffe aus dieser letzteren Säure sind aber reiner und darum werthvoller als die aus der ersteren.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Sulfurirungsprocess so zu leiten, dass die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. möglichst bedeutend werde. Unsere Versuche haben gezeigt, dass man durch entsprechende Abänderung des Sulfurirungsprocesses die Ausbeute an der einen oder der anderen β-Naphtylaminmonosulfosäure erheblich steigern kann. Sulfurirt man β-Naphtylamin mit der dreifachen Menge 66 grädiger Schwefelsäure bei 100 bis 105° (D. R.-P. Nr. 20760), so erhält man ein Säuregemenge, welches ca. 50 Proc. der Säuren enthält, deren Natronsalze in Spiritus leicht löslich sind, wovon ca.

80 Proc. auf unsere neue und ca. 20 Proc. auf die Brönner'sche Säure kommen.

Bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure, Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer wird der Gehalt des Säuregemenges an der neuen Säure (III.), deren Natronsalz in Spiritus leicht löslich ist, erheblich gesteigert und die Entstehung der Brönner'schen Säure beinahe ganz vermieden.

Erwärmt man länger, als zum Sulfuriren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäuren bilden; letztere entsteht in sehr beträchtlicher Menge, wenn man rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt anwendet. Bei längerem Erhitzen von β-Naphtylamin mit 66grädiger Schwefelsäure auf über 120° erhält man weniger Säure I. und eine grössere Ausbeute an in Alkohol leicht löslichen Natronsalzen; es bildet sich aber mehr Brönner'sche Säure und ausserdem unsere Säure verunreinigende Substanzen, deren Entfernung sehr schwierig ist.

Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt:

1 Thl. β-Naphtylamin wird mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 70 bis 80° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Ammoniak klar löst. Hierauf giesst man das Säuregemenge in die zehnfache Menge kalten Wassers, lässt es einige Zeit stehen und filtrirt die abgeschiedene schwer lösliche Säure ab.

Durch Umwandlung in die Natronsalze und Trennung derselben nach der oben beschriebenen Methode erhält man die einheitlichen Säuren.

Die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. beträgt hierbei 68 bis 70 Proc.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines in Wasser schwer löslichen Säuregemenges, welches hauptsächlich diejenige β-Naphtylaminmonosulfosäure enthält, deren Natronsalz in 90 bis 95 Proc. Spiritus leicht löslich ist, durch Sulfurirung von β-Naphtylamin mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt bei einer 85° nicht übersteigenden Temperatur und möglichst kurzer Einwirkungsdauer nach der oben beschriebenen Methode.
2. Verfahren zur Gewinnung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. aus dem bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden Gemenge der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren unter Anwendung der ungleichen Löslichkeit der Natronsalze in Spiritus und der Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze in Wasser.

3. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. mit α- und β-Naphtolsulfosäuren. An Stelle der aus dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz abgeschiedenen einheitlichen Säuren kann das leicht lösliche, unbedeutende Mengen der Brönner'schen Säure enthaltende Natronsalz direct verwendet werden.

Nr. 29957. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Hydrazotoluoldisulfosäure bezw. bromirter Hydrazobenzoldisulfosäure und Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren.

Direction des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim.

Vom 19. Februar 1884.

Der von Neale (Ann. 203, 76) als Hydrazotoluoldisulfosäure beschriebene Körper besitzt jedenfalls die Constitution einer Tolidindisulfosäure, da er durch salpetrige Säure in eine normale Diazoverbindung übergeht und von o-Toluidinsulfosäure aus o-Nitrotoluolsulfosäure scharf unterschieden ist.

Durch Vereinigung der Diazoverbindung in üblicher Weise mit Phenolen, Kresolen und Xylenolen erhält man gelbe Farbstoffe, mit Resorcin einen orangefarbenen, mit α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren rothe Farbstoffe, von denen die vom β-Naphtol sich ableitenden die schönsten sind.

In gleicher Weise lassen sich Farbstoffe aus den Bromderivaten (Ann. 202, 361, 367) der von Brunnemann als Hydrazobenzoldisulfosäure beschriebenen Benzidindisulfosäure darstellen.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung gelber bis rother Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindung der von Neale (Ann. 203, 576 ff.) beschriebenen sogenannten Hydrazotoluoldisulfosäure auf Phenole, Naphtole und deren Sulfosäuren.
2. Die Darstellung analoger Farbstoffe aus den von Jordan (Ann. 202, 361 ff.) beschriebenen Bromderivaten der Brunnemann'schen sogenannten Hydrazobenzoldisulfosäure.

Nr. 29991. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser echt gelb färben, so dass dieselbe einem Seifenbade von 60° C. widerstehen kann.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St.-Denis in Paris.

Vom 25. März 1884.

Die gelben Farbstoffe, welche den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden, entstehen durch die Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin.

Beispiel: Man löst 5 kg para- oder metaamidobenzoësaures Natron in 200 Liter Wasser, welchem man eine Lösung von 6,6 kg Natriumnitrit von 33 Proc. in Wasser hinzufügt. Alsdann säuert man die Mischung mit 9,4 kg Schwefelsäure von 53° B. an, welche letztere zuvor mit Wasser verdünnt wurde, und trägt durch Hinzufügen von Eis dafür Sorge, dass die Temperatur der Mischung stets unter 20° C. bleibt.

Diese Mischung giesst man dann auf 5,3 kg Diphenylamin oder Monobenzylanilin, welche in 170 Liter angesäuertem Wasser vertheilt sind.

Nach Verlauf von 5 bis 8 Tagen ist die Reaction beendet. Der gebildete Farbstoff ist in Wasser unlöslich, er wird durch Filtriren gesammelt, dann gewaschen und getrocknet, worauf er zu weiterer Verwendung fertig ist.

Der Farbstoff kann auch als Natronsalz oder krystallisirtes Ammoniaksalz erhalten werden.

Die Kalksalze sind unlöslich.

Der durch die Einwirkung der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin erhaltene Farbstoff ist gelber als der durch Einwirkung der Paradiazobenzoësäure erhaltene; letzterer nähert sich mehr dem Orangegelb.

Um mit diesen Farbstoffen z. B. auf Baumwolle schöne gelbe oder orangegelbe Farben zu erzeugen, verfährt man wie folgt:

Der Farbstoff wird mit Stärkekleister oder Traganthschleim verdickt, und dann fügt man die nöthige Menge Soda, Kali oder Ammoniak hinzu, um den Säurefarbstoff in ein Salz umzuwandeln. War der Farbstoff schon, wie oben erwähnt, als Natron- oder Ammoniaksalz dargestellt worden, so ist natürlich diese Umwandlung überflüssig.

Um die Lösung zu bewirken, kocht man das Gemenge und lässt es erkalten, worauf man Essigsäure im Ueberschuss hinzufügt.

Der unlösliche Säurefarbstoff wird auf diese Weise wieder frei, aber in einem Zustande, der für seine Fixirung auf Baumwolle sehr geeignet ist. Als Beizmittel ist Chromsalz, und zwar das essigsaure Chromoxyd, am vortheilhaftesten. Nach dem Drucken wird gedämpft.

Die Farbe erhält erst vollen Glanz in einem Seifenbade, dessen Temperatur bis 60° C. gesteigert werden kann. Wenn man ein Gelb erhalten will, das schon nach einfachem Waschen lebhaft wird, so muss man Aluminiumsalz als Beizmittel verwenden. Diese gelben Farbstoffe mit Chrom als Beizmittel vereinigen sich sehr gut mit künstlichem Alizarinroth.

Kein bekannter gelber Farbstoff giebt mit Chrombeizen so echte und schöne Farben.

Der Farbstoff der persischen Gelbbeere giebt nur mit Zinn vergleichbare gelbe Farben, er bietet aber beim Drucken viele Uebelstände und widersteht vor Allem der Seife nicht in so hohem Maasse.

Patentanspruch: Die Herstellung gelber Farbstoffe durch die Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin, welche Farbstoffe auf vegetabilischer Faser gelbe Farben erzeugen, die einem Seifenbade bis zu 60° C. widerstehen können.

Nr. 30077. Cl. 22. Verfahren zur Trennung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Viertes Zusatzpatent zu Nr. 18027.

Vom 1. März 1884.

In unserem deutschen Reichspatent Nr. 18027 haben wir die Entdeckung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols als einer mit der von Schäffer beschriebenen isomeren und mit ihr regelmässig gleichzeitig entstehenden mitgetheilt und haben ferner ein Verfahren beschrieben, um diese α-Monosulfosäure neben der Schäffer'schen in reichlicher Ausbeute zu bereiten.

Wir haben ferner daselbst die Spiritustrennung zur Isolirung der neu entdeckten α-Monosulfosäure empfohlen.

In unserem deutschen Reichspatent Nr. 26231, Zusatz zum Patent Nr. 18027, haben wir ferner die Entdeckung mitgetheilt, dass das Sulfurirungsproduct des β-Naphtols neben beiden isomeren Sulfosäuren in erheblichen, aber wechselnden Mengen einen dritten Körper enthält, dessen chemische Zusammensetzung noch nicht bekannt ist, den wir aber ebenfalls für eine Sulfosäure des β-Naphtols halten.

Es ist uns gelungen, ein weiteres werthvolles Verfahren zu finden, um unsere neue α-Monosulfosäure in der Form ihres Natron-, Kalk-, Kali- oder Ammoniaksalzes aus diesem Gemenge zu isoliren, nämlich durch Anwendung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodixylyl und anderen von den Homologen des Benzidins abgeleiteten Tetrazoverbindungen und deren Sulfosäuren.

Wir haben gefunden, dass sich die soeben genannten Verbindungen zu dem Monosulfosäuregemisch des β-Naphtols ähnlich verhalten, wie wir dies in dem Patent Nr. 26231 bezüglich des Diazobenzols und anderer Diazoverbindungen angegeben haben. Die meiste Bindungsenergie zeigt auch hier der schon genannte fremde Körper, der sich zuerst mit den genannten Verbindungen vereinigt. Demnächst wird die Schäffer'sche Sulfosäure des β-Naphtols gebunden. Erst in dritter Linie bindet sich die α-Monosulfosäure. Wenn von jenen Verbindungen nur so viel vorhanden ist, als sich mit den beiden ersteren Körpern und den etwaigen sonstigen Verunreinigungen zu

Azokörpern vereinigt, so bilden sich daher die letzteren ausschliesslich aus den weniger werthvollen Körpern, die sämmtlich als Verunreinigung der werthvollen α-Säure gelten, und die letztere wird technisch rein in Form ihres wässerig gelösten Salzes erhalten.

Das Verfahren hat sowohl vor der alten Spiritustrennungsart den Vorzug der Billigkeit und Schnelligkeit, da der theure Spiritus und das Eindampfen vermieden werden, als auch folgenden Vortheil vor der Trennung mit Diazobenzol und anderen Diazoverbindungen: der neue Farbstoff, den das Tetrazodiphenyl und seine Ersatzmittel mit dem abgeschiedenen Gemenge ergeben, ist ein werthvolles Bordeauxroth. Der Körper, welcher durch Paarung des Tetrazodiphenyls mit der Schäffer'schen Säure allein entsteht, ist bereits bekannt; er ist indess im Wasser fast unlöslich und daher als Farbstoff überhaupt nicht brauchbar gewesen. Sobald man aber mit der Schäffer'schen Säure unseren mehr genannten fremden Körper im Gemenge belässt, ergiebt sich jener sich gut ausfärbende, leicht lösliche bordeauxrothe Farbstoff. Deswegen ist dieses Trennungsverfahren neben den bisherigen wirthschaftlich besonders vortheilhaft.

Die Herstellung des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen geschieht in bekannter Weise. Sie werden in wässeriger Lösung angewendet. Die zur Abscheidung der fremden Körper benöthigte Quantität des Tetrazodiphenyls etc. richtet sich nach dem Gehalt des Gemisches an Schäffer'scher fremder und α-Monosulfosäure des β-Naphtols. Da jedoch das Gemenge nicht constant ist, die Mengenverhältnisse der Theile vielmehr je nach den eingehaltenen Arbeitsbedingungen wechseln, so kann man das erforderliche Quantum am besten durch einen kleinen Versuch ermitteln, ganz wie wir dies in unserem Patent Nr. 26231 für Diazobenzol etc. angegeben haben. Der Vorversuch ist z. B. beendet, wenn das Filtrat des ausgesalzenen Farbstoffs mit der Diazoazobenzolmonosulfosäure unseren reinen Croceïnscharlach ergiebt. Hierauf trägt man in das wässerige, hinreichend alkalisch gemachte Salzgemisch der Sulfosäuren die berechnete Menge der genannten Tetrazoverbindungen.

Vorher kann ein erheblicher Theil der Schäffer'schen Monosulfosäure allein bereits aus dem Gemenge nach Maassgabe unserer Patentbeschreibung D. R.-P. Nr. 26673 (dritter Zusatz zum Patent Nr. 18027) abgetrennt sein. Dies ist vortheilhaft, weil nach diesem Verfahren der genannte fremde Körper nicht mit fortgeht und demgemäss im angemessenen Verhältniss zur Schäffer'schen Säure noch vorhanden ist, um mit der Tetrazoverbindung einen brauchbaren und leicht löslichen Farbstoff zu bilden.

Nimmt man von der Tetrazoverbindung zu wenig, so bleibt die α-Säure noch etwas verunreinigt und auch der daraus fabricirte Farbstoff zeigt dann diese Verunreinigung.

Nimmt man zu viel, so geht die werthvollere α-Monosulfosäure

theilweise für die schöneren Croceïnfarben verloren. Natürlich kann man auch hier zunächst nur den genannten fremden Körper und dann die Schäffer'sche Säure nach einander abscheiden.

Der mit der Tetrazoverbindung gebildete neue Farbstoff fällt je nach der Concentration der Brühe in grösserer oder geringerer Menge sogleich aus. Der Rest wird durch Aussalzen gefällt und mechanisch getrennt.

In der Restlauge findet sich technisch rein unsere neue α-Monosulfosäure des β-Naphtols. Ihre Nutzbarmachung zu den genannten Croceïnfarben ist in unserem Patent Nr. 18027 beschrieben und geschützt.

Patentansprüche:

Verfahren zur Isolirung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und Sulfosäuren auf das wässerig gelöste, hinreichend alkalisch gemachte Gemenge der Salze,

a) entweder derart, dass man von der Tetrazoverbindung diejenige Menge hinzusetzt, welche die verunreinigenden fremden Körper einschliesslich der Schäffer'schen Monosulfosäure bindet, und den hieraus entstehenden Farbstoff aussalzt und trennt;

b) oder derart, dass man zunächst nur so viel von der Tetrazoverbindung zusetzt, um den verunreinigenden fremden Körper als Farbstoff zu fällen und zu trennen, demnächst aber so viel, um die Schäffer'sche Säure ebenfalls in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Nr. 30080. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der wasserlöslichen Doppelverbindungen von gewissen monosulfirten schwer löslichen Azofarbstoffen mit Bisulfiten und zum Färben und Drucken mit denselben.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Abhängig vom Patent Nr. 29067.

Vom 19. April 1884.

Die schwer löslichen Azofarbstoffe aus Amidoazobenzol, Benzidin und deren Homologen, α- und β-Naphtylamin und den Monosulfosäuren des β-Naphtols, sowie aus Amidoazobenzolmonosulfosäure und α- und β-Naphtol werden in feuchtem Zustande mit dem dreifachen Gewicht Alkohol und dem gleichen Gewicht einer 25procentigen Natriumbisulfitlösung unter Zusatz von etwas Essigsäure auf dem Wasserbade bis zur erfolgten Lösung digerirt, und die gebildeten leicht löslichen Farbstoffe nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kochsalz abgeschieden.

Patentansprüche (Abhängig vom Patent Nr. 29067):

1. Die Umwandlung der durch Combination:
   a) des Diazobenzols und seiner Homologen mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren,
   b) des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren,
   c) des α- und β-Diazonaphtalins mit den beiden β-Naphtolmonosulfosäuren,
   d) der Diazoazobenzolmonosulfosäure und ihrer Homologen mit α- und β-Naphtol

nach bekannter Methode erzeugten Farbstoffe in Wasser lösliche Bisulfitverbindungen.

2. Die Anwendung der unter 1. erwähnten Bisulfitverbindungen zum Färben und Drucken, indem die damit imprägnirten Stoffe gedämpft oder mit alkalischen Lösungen behandelt werden.

Nr. 30598. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatzpatent zu Nr. 29067.

Vom 1. Juni 1884.

An die im Hauptpatent aufgeführten Azofarbstoffe, welche in Form ihrer Bisulfitdoppelverbindungen Verwendung finden sollen, reihen sich noch die folgenden an; diese bislang noch unbekannten Farbstoffe werden gebildet durch die in bekannter Weise ausgeführte Combination von:

1. Diamidooxysulfobenzid und dessen Methyl-, Aethyl- sowie Amyläther mit:
   a) β-Naphtol,
   b) Resorcin,
   c) Methyl-β-naphtol,
   d) Aethyl-β-naphtol.

2. Diamidooxysulfotoluid und dessen Methyl-, Aethyl- sowie Amyläther mit den unter a), b), c) und d) angeführten Phenolen.

3. Dichlor-, Dibrom- und Dijoddiamidooxysulfobenzid, sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amyläther mit a), b), c) und d).

Die Ueberführung dieser Farbstoffe in ihre Bisulfitdoppelverbindungen geschieht nach der im Hauptpatent näher beschriebenen Methode.

Die unter 2. genannten Homologen des Diamidooxysulfobenzids werden in derselben Weise dargestellt, wie das erste Glied in der Reihe dieser Oxysulfone.

Beispielsweise sei die Herstellung des Diamidooxysulfoorthotoluids beschrieben.

2 Thle. Orthokresol werden mit 1 Thl. Schwefelsäure im Oelbade auf 180 bis 190° C. so lange erhitzt, bis eine Probe, mit Wasser vermischt, eine feste Ausscheidung liefert. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird die Masse in Wasser gegossen und das gebildete Oxysulfoorthotoluid auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen; aus diesem Rohproduct kann man ohne weitere Reinigung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Dinitrooxysulfoorthotoluid herstellen. Dieser Nitrokörper, welcher ein gelbliches, in Alkalien mit gelber Farbe lösliches Pulver bildet, liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür das Diamidooxysulfoorthotoluid, dessen Trennung vom Zinn in bekannter Weise vorgenommen wird. Das salzsaure Salz dieser Base krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln.

Die unter 3. genannten Substitutionsproducte des Diamidooxysulfobenzids werden durch Reduction der entsprechenden Nitrokörper gewonnen, z. B. entsteht aus Dibromdinitrooxysulfobenzid bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure das Dibromdiamidooxysulfobenzid, eine farblose, in Wasser sehr schwer lösliche Base.

Patentansprüche:

1. Die Ueberführung der oben angeführten, aus den aufgezählten Componenten in der gebräuchlichen Weise erhaltbaren Azofarbstoffe in wasserlösliche Bisulfitdoppelverbindungen durch Behandlung in geeigneten Medien mit den doppelt schwefligsauren Salzen der Alkalien oder anderer Basen.
2. Die Erzeugung echter Färbungen durch Imprägniren der Textilfaser mit der Bisulfitverbindung der oben genannten Azofarbstoffe unter gleichzeitiger Anwendung oder unter Hinweglassung der gebräuchlichen Mordants, wie Thonerde-, Eisen- oder Chromoxydsalze und nachherige Entwickelung der echten Farbe:
   a) durch Dämpfen,
   b) durch Behandlung mit alkalischen Lösungen,
   c) durch Erhitzen mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes.

Nr. 30640. Cl. 22. Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe, welche aus diazotirten β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Combination mit α-Naphtolmonosulfosäuren hergestellt sind.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 20. Mai 1884.

In unserem Patent Nr. 29084: „Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren sowie zur Gewinnung

von Azofarbstoffen aus einer derselben" haben wir eine Methode zur Trennung der bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden β-Naphtylaminmonosulfosäuren und zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus den einheitlichen Säuren beschrieben.

Wir haben gefunden, dass sich die aus den einheitlichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren und den α-Naphtolmonosulfosäuren, welche der Naphthionsäure und der Sulfonaphtalidamsäure entsprechen, entstehenden Azofarbstoffe auch aus den Farbstoffgemengen gewinnen lassen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen der bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins erhaltenen, in Wasser schwer löslichen Säurengemenge auf die beiden oben genannten α-Naphtolmonosulfosäuren entstehen.

Die Trennung beruht auf der ungleichen Löslichkeit der Azofarbstoffe aus den Säuren I. und II. (s. Patent Nr. 29084) einer- und der Säure III. andererseits.

Lässt man die durch Einwirkung des diazotirten Gemenges der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren auf die α-Naphtolmonosulfosäuren aus Naphthionsäure oder aus Sulfonaphtalidamsäure erhaltene Farbstofflösung unter öfterem Umrühren ca. 12 Stunden lang stehen, so scheiden sich die Farbstoffe aus den Säuren I. und II. grösstentheils ab, event. kann man zur Beschleunigung des Ausfallens ein wenig Salz zusetzen. Hierauf wird abfiltrirt, zum Filtrate viel Salz gesetzt und dadurch der in Lösung gebliebene Farbstoff der Säure III. ausgefällt.

Beispiel: Eine kalte Lösung von ca. 40 kg des Farbstoffgemenges in 1400 Liter Wasser wird entweder ca. 12 Stunden lang unter öfterem Umrühren stehen gelassen oder mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 10 kg Kochsalz versetzt, gehörig umgerührt und schon nach 2 bis 3 Stunden durch eine Filterpresse gedrückt.

Der Farbstoff aus dem Gemenge der Säuren I. und II. bleibt in der Filterpresse und wird in üblicher Weise weiter verarbeitet.

Zum Filtrate giebt man ein zur völligen Ausfällung genügendes Quantum Kochsalz und gewinnt dadurch den Azofarbstoff aus unserer Säure III, der in bekannter Weise gereinigt wird.

Ist die Trennung nach diesem Verfahren auch keine ganz vollständige, so gelingt es doch hierdurch, Farbstoffe zu erhalten, welche den nach Patent Nr. 29084 aus den getrennten Säuren entstehenden sehr nahe kommen.

Zur Verarbeitung nach dieser Trennungsmethode eignen sich besonders Farbstoffgemenge, welche nur ganz geringe Mengen der Farbstoffe aus der Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure (Säure II. unseres Patentes Nr. 29084) enthalten. Man erhält dann die Farbstoffe der von uns daselbst mit „β-Naphtylaminmonosulfosäure I" bezeichneten Säure nahezu rein. Im Filtrate befinden sich neben dem Farbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäure III. mit der Naphtolmono-

sulfosäure aus Naphthionsäure oder Sulfonaphtalidamsäure noch braunroth färbende Substanzen, welche auf Zusatz einer genügenden Menge Salz mit den genannten Farbstoffen ausfallen und sie verunreinigen.

Um die Abscheidung dieser Verunreinigungen zu vermeiden, setzt man zu der vom Farbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäure I. abfiltrirten Farbstofflösung nur so lange Salz, bis in einer herausgenommenen Probe auf weiteren Zusatz erst nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, welcher schmutzig braunroth färbt.

Der abgeschiedene reine Farbstoff wird abfiltrirt und in üblicher Weise weiter verarbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäuren I. und II. von denjenigen der β-Naphtylaminmonosulfosäure III. (Patent Nr. 29084), welche in den Farbstoffgemengen enthalten sind, die durch Einwirkung der Diazoverbindungen der durch Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden Gemenge der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren auf die α-Naphtolmonosulfosäuren der Naphthionsäure und der Sulfonaphtalidamsäure erhalten werden, durch Abfiltriren der sich aus den Farbstoffansätzen direct oder auf Zusatz von wenig Salz ausscheidenden Theile (Farbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäuren I. und II.) und nachheriges Aussalzen der im Filtrate befindlichen Farbstoffe der β-Naphtylaminmonosulfosäure III.

Nr. 31658. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 14. Juni 1884.

10 kg schwefelsaures Benzidin werden in 150 Liter Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit $2^1/_2$ kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 5 bis 10 kg reiner Salicylsäure oder einer der beiden anderen Oxybenzoësäuren in 40 kg Natronhydrat und 250 Liter Wasser unter heftigem Rühren langsam einlaufen gelassen. Es fällt ein in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag aus, welcher abgepresst und neutral gewaschen wird. Die in der Presse zurückbleibende Paste eignet sich direct zum Färben und Drucken; sie färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade echt schwefelgelb.

An Stelle von Tetrazodiphenyl kann das Tetrazoditolyl oder Tetrazodixylyl verwendet werden, ohne dass im Uebrigen eine Aenderung im Verfahren eintritt. Die diesen Tetrazoverbindungen zu Grunde liegenden Diphenylbasen werden bekanntlich ganz analog dem Verfahren zur Herstellung des Benzidins aus Nitrotoluol bezw. Nitroxylol erhalten.

Patentanspruch: Die Herstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren.

Nr. 32291. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangerothen und violetten Azofarbstoffen durch Einwirkung von Diazokörpern auf α-Naphtoldisulfosäure.

Leo Vignon u. Co. in Lyon.

Vom 27. Februar 1884.

(Uebertragen auf L. Cassella u. Co.)

α-Naphtol wird mit 3 Theilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt, das Reactionsproduct in 20 Theile Wasser gegossen und nach dem Absättigen mit Kalk die α-Naphtoldisulfosäure in ihr Natronsalz übergeführt. Durch Combination desselben mit Diazoverbindungen in der üblichen Weise erhält man Azofarbstoffe und zwar mit den Diazoverbindungen des Anilins Orange, der Sulfanilsäure und ihrer Homologen rothstichiges Orange, des Naphtylamins und Amidoazobenzols Rothviolett, der Naphthionsäure, Amidoazobenzolsulfosäure und deren Homologen Violett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche sich in sauren Bädern langsam auf der thierischen Faser fixiren, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der Amine und ihrer Sulfoderivate, insbesondere des Xylidins, Amidoazobenzols und deren Sulfoderivate auf α-Naphtoldisulfosäure einwirken lässt.

Nr. 32502. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin.

P. Monnet u. Co. in La Plaine bei Genf (Schweiz).

Vom 7. October 1884.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von salzsaurem Paraphenylendiamin wird mit 1 Mol. salpetrigsaurem Natron diazotirt und bei 0° mit einer Lösung von 1 Mol. salzsaurem m-Phenylendiamin versetzt; der neue Farbstoff mit überschüssiger Natronlauge als Base gefällt, gewaschen und mit Salzsäure in ein lösliches Salz übergeführt.

Die Nuance ist von der des Bismarckbrauns wesentlich verschieden.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes, darin bestehend, dass man eine Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin bei 0° bezw. einer in der Nähe von 0° liegenden Temperatur auf eine diazotirte Paraphenylendiaminlösung (Molecül auf Molecül) einwirken lässt, die entstehende Base ausfällt, filtrirt und mit Salzsäure behandelt.

Nr. 32958. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung gelber Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. November 1884.

Wie in unserem Patente Nr. 31658 beschrieben wurde, erhält man einen gelben Farbstoff, wenn man schwefelsaures Tetrazodiphenyl (bezw. Tetrazodixylyl oder Tetrazoditolyl) in geeigneter Weise mit einer Oxybenzoësäure, namentlich Salicylsäure, combinirt.

Wir haben nun gefunden, dass ein ähnliches Gelb entsteht, wenn man an Stelle der Salicylsäure die Amidobenzolsulfosäure, die Amidotoluolsulfosäure oder die Amidoxylolsulfosäure bezw. deren Salze auf Tetrazodiphenyl, Tetrazodixylyl oder Tetrazoditolyl nach der im Hauptpatente angegebenen Methode einwirken lässt.

Das Verfahren ist folgendes: Beispielsweise 10 kg schwefelsaures oder salzsaures Benzidin werden in 150 Liter Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2,5 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird dann in eine Lösung von 11 kg amidobenzolsulfosaures Natronsalz, dessen Sulfosäure durch Versetzen mit 9 kg Salzsäure von 21° B. freigemacht ist, einlaufen gelassen und 40 kg essigsaures Natron oder anderes essigsaures Salz zugesetzt. Nach häufigem Umrühren und ca. 12 stündigem Stehen scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, ziegelrother Niederschlag ab, der, abgepresst und neutral gewaschen, Baumwolle in kochendem sodahaltigem Seifenbade echt schwefelgelb färbt.

An Stelle von Tetrazodiphenyl kann, wie erwähnt, das Tetrazoditolyl oder Tetrazodixylyl, an Stelle der Amidobenzolsulfosäure kann Amidotoluol- oder Amidoxylolsulfosäure verwendet werden.

Wir haben ferner gefunden, dass ein ähnliches, noch grünlicheres Gelb entsteht, wenn man in umgekehrter Weise verfährt, wenn man nämlich Diazobenzol-, Diazotoluol- oder Diazoxylolmonosulfosäure auf die Salze des Benzidins, des Diamidoditolyls, des Diamidodixylyls einwirken lässt.

Es werden z. B. 10 kg Amidobenzolsulfosäure in 100 Liter Wasser suspendirt, 10 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 4 kg salpetrigsaurem Salz diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung wird in eine Lösung von 7,5 kg schwefel- oder salzsauren Benzidins unter Eiskühlung einlaufen gelassen und 18 kg essigsaures Natron zugesetzt. Es scheidet sich alsbald ein grünlichgelber Niederschlag ab, der, sofort filtrirt und neutral gewaschen, Baumwolle im alkalihaltigen, kochenden Seifenbade schön grüngelb färbt.

Patentansprüche:

1. Herstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl aus Benzidin, Tetrazoditolyl aus technischem o- und

p-Nitrotoluol oder Tetrazodixylyl aus technischem Nitroxylol durch alkalische Reduction und Umlagerung der Hydrazoverbindungen mit Säuren auf die Monosulfosäuren des Anilins, Toluidins und Xylidins.

2. Die Herstellung gelber Farbstoffe aus den technischen Sulfosäuren des Diazobenzols, Diazotoluols und Diazoxylols durch deren Einwirkung auf die Salze des Benzidins, des Diamidoditolyls aus o- und d-Nitrotoluol oder des Diamidodixylyls aus technischem Nitroxylol.

Nr. 33088. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Benzidinsulfon und von Sulfosäuren und Azofarbstoffen aus demselben.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. Januar 1885.

Wie im D. R.-P. Nr. 27954 beschrieben wurde, erhält man beim Erhitzen von Benzidin mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen über 170° C. vier verschiedene neue Sulfosäuren, deren wechselnde Menge durch die Stärke der Säure, Höhe der Temperatur und Dauer der Einwirkung bedingt ist.

I. Wir haben nun gefunden, dass beim Erhitzen von Benzidin oder dessen Salzen mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unter 120° C. mit grösster Leichtigkeit eine neue Substanz, das Benzidinsulfon, gebildet wird, das sich dann weiter beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf Temperaturen über 120° C. vollkommen in seine Sulfosäuren umwandelt.

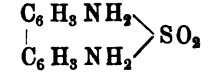
Wir verfahren am besten in folgender Weise:

1 Theil freies Benzidin oder eines seiner Salze wird in die drei- bis vierfache Menge rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt langsam eingetragen und im Wasserbade bei 100° C. so lange, gewöhnlich eine Stunde, erhitzt, bis alles Benzidin verschwunden ist und eine Probe der Schmelze nach dem Versetzen mit Natronlauge aus ihrem Filtrate kein Benzidin in den charakteristischen, silberglänzenden Blättchen mehr auskrystallisiren lässt. Man giesst dann die Schmelze in Wasser und trennt nach circa 24stündigem Stehen das abgeschiedene schwefelsaure Benzidinsulfon von der überschüssigen Schwefelsäure durch Filtriren. Um dasselbe von etwaigen, geringen Mengen von unverändertem Benzidin oder mitentstandenen Sulfosäuren zu trennen, kocht man den grauweissen Rückstand mit Natronlauge und erhält so in fast quantitativer Menge eine gelbe Substanz, die, abfiltrirt, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und abermals filtrirt, mit Natronlauge als ein vollkommen rein gelber, amorpher Niederschlag ausfällt.

Auch bei der Bildung dieser Substanz ergänzen sich Zeit, Temperatur und Stärke der Säure gegenseitig. An Stelle der rauchenden

Säure von 40 Proc. Anhydridgehalt kann man schwächere oder noch stärkere Säuren, freies Anhydrid oder Monochlorhydrin der Zeit entsprechend verwenden. In allen Fällen lässt sich die Entstehung des Benzidinsulfons leicht nachweisen. Schon beim Eintragen von Benzidin in rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird der grösste Theil desselben in Sulfon umgewandelt.

Das Benzidinsulfon von der Zusammensetzung



ist eine gelbe, amorphe Substanz, welche in heissem Wasser schwer, in kaltem aber unlöslich ist und erst oberhalb 300° C. unter Zersetzung schmilzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, von denen das schwefelsaure Salz zum Unterschiede vom schwefelsauren Benzidin sich in heissem, säurehaltigem Wasser leicht löst und beim Erkalten in schönen, langen, seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt. In concentrirter oder rauchender Schwefelsäure löst sich das Sulfon leicht auf und geht beim Erhitzen auf Temperaturen über 120° C. in seine Sulfosäuren über. Uebersteigt man jedoch die Temperaturen (150 bis 160° C.), so beginnt das Sulfon sich unter Schwefligsäureentwickelung zu zersetzen, und es bilden sich die Benzidinsulfosäuren.

II. Aus dieser letzten Eigenschaft ergiebt sich die Methode zur rationellen Darstellung der Sulfosäuren des Benzidinsulfons. Je nachdem man die Mono- oder Disulfosäure des Benzidinsulfons darstellen will, muss man das auf obige Weise dargestellte Sulfon kürzere oder längere Zeit mit rauchenden Schwefelsäuren bei Temperaturen zwischen 120 bis 160° C. erhitzen. (Die Temperatur darf jedoch, um gute Ausbeuten zu erzielen, 160° C. nicht überschreiten.)

Um die werthvollste von beiden, die Benzidinsulfondisulfosäure, in einem Process, ohne Isolirung des freien Sulfons, zu erhalten, verfahren wir in der Weise, das wir 1 Theil freies Benzidin oder am einfachsten schwefelsaures Benzidin mit 4 Theilen rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt, genau wie oben bei der Darstellung des Sulfons, in einem geschlossenen Gefässe eine Stunde lang auf 100° C. erhitzen, darauf die Temperatur auf 150° C. steigern und hier so lange halten, bis alles Sulfon verschwunden und die Sulfondisulfosäure gebildet ist, nämlich bis eine Probe des Einwirkungsproductes sich in heissem Wasser leicht löst und auf Zusatz von Basen kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Darauf giesst man die Schmelze in Wasser, filtrirt die sich ausscheidende Benzidindisulfosäure ab und reinigt dieselbe nach der im D. R.-P. Nr. 27954 unter III. beschriebenen Methode. Wir erhalten so ca. 80 Proc. des angewendeten schwefelsauren Benzidins an Benzidinsulfondisulfosäure.

III. Ebenso wie die Benzidinsulfonmono- und Benzidinsulfondi-

sulfosäure, wie schon im D. R.-P. Nr. 27954 unter A, C und D beschrieben, bildet auch das Benzidinsulfon in seiner Tetrazoverbindung mit Phenolen, Aminen und deren Sulfosäuren Farbstoffe, welche echter und bläulicher als die des Benzidins sind.

Man erhält:

1. rothe Farbstoffe durch Combination mit Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren;
2. violette wasserunlösliche, aber spritlösliche Farbstoffe durch Combination mit α- und β-Naphtylamin;
3. blauviolette, wasserlösliche Farbstoffe durch Combination mit den Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins;
4. gelbe Farbstoffe durch Combination mit Anilin, Toluidin, Xylidin und deren Sulfosäuren, sowie mit Salicylsäure.

Was nun die Darstellung dieser Farbstoffe betrifft, so entstehen dieselben unter Anwendung äquivalenter Mengenverhältnisse nach den allgemein bekannten Methoden.

Als Beispiel führen wir Folgendes an:

10 kg Benzidinsulfon werden in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und die erkaltete Lösung mit einer Lösung von 5,6 kg salpetrigsaurem Natron in 12 kg Wasser diazotirt. Die so erhaltene Diazoverbindung wird darauf zu 18 kg in Wasser suspendirter Naphthionsäure hinzugegeben und so viel essigsaures Natron hinzugefügt, bis der Farbstoff sich vollkommen gebildet hat.

Man erhält so einen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in kochendem Seifenbade blauviolett färbt.

Patentansprüche:

1. Das Verfahren der Herstellung von Benzidinsulfon durch Einwirkung der zwei- oder mehrfachen Menge rauchender Schwefelsäure oder einer analogen Menge Schwefelsäureanhydrid oder des Monochlorhydrins bei Temperaturen unter 120° C. auf Benzidin.
2. Das Verfahren der Umwandlung des Benzidinsulfons in die Benzidinsulfonmono- bezw. Benzidinsulfondisulfosäure durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 120° C.
3. Das Verfahren der directen Darstellung der Sulfosäuren, namentlich der Disulfosäure des Benzidinsulfons, durch Sulfirung des Benzidins in der Weise, dass man zunächst bei Temperaturen unter 120° C. zum Zweck der vorübergehenden Darstellung des Sulfons erhitzt, dann die Temperatur über 120° C., aber nicht über 160° C. steigert.
4. Das Verfahren der Darstellung neuer Farbstoffe durch Combination des Benzidinsulfons in Form seiner Tetrazoverbindung mit den unter III, 1. bis 4. erwähnten Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren.

Nr. 33916. Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 19. April 1884.

100 kg β-Naphtol werden schnell in 400 kg concentrirte Schwefelsäure, welche 125° C. heiss ist, eingetragen, die Temperatur wird 5 bis 6 Stunden auf 125 bis 150° C. gehalten, dann wird die Masse in heissem Wasser gelöst und mit Soda neutralisirt; hierauf sättigt man die erhaltene Lösung mit Kochsalz und lässt erkalten; es krystallisirt dasjenige Salz heraus, welches beim Combiniren mit Diazoverbindungen hauptsächlich die blauer nuancirten Farbstoffe liefert, während ein Salz in Lösung bleibt, welches gelbere Farbentöne giebt. Man wäscht noch mit concentrirtem Salzwasser nach, bis die Lösung fast farblos abläuft, und verarbeitet nun die erhaltenen Producte direct auf Azofarben. Anstatt mit Soda kann man natürlich die Sulfosäuren auch mit Aetznatron neutralisiren; gleich gute Resultate wie mit den Natronsalzen erhält man auch beim Arbeiten mit den Kalksalzen; die Trennung mittelst Kochsalz lässt sich sowohl bei den sauren, als auch bei den neutralen Salzen anwenden.

Um die Farbstoffe darzustellen, ermittelt man durch einen Vorversuch die Menge der in jedem Theile vorhandenen Naphtolsulfosäure und combinirt dann in allgemein bekannter Weise in bis zuletzt alkalischer Lösung unter Abkühlung mit Diazoverbindungen. Die Farbstoffe fallen meist sofort in Lackform aus.

Man erhält aus dem in Salzwasser löslichen Theil der β-Naphtoldisulfosäure durch Paaren mit:

Diazobenzol: Orange,
Orthodiazotoluol, Paradiazotoluol: rothes Orange,
Diazoxylol: gelbes Ponceau,
Diazocumol: Ponceau,
α-Diazonaphtalin: gelbes Bordeaux,
β-Diazonaphtalin: Ponceau,
α-Diazonaphtalinsulfosäure: Kirschroth,
β-Diazonaphtalinsulfosäure: Ponceau, gelbstichig,
Diazoazobenzolsulfosäure: blaues Ponceau.

Aus dem in Salzwasser unlöslichen Theile der β-Naphtoldisulfosäuren erhält man mit:

Diazobenzol: rothes Orange,
Orthodiazotoluol, Paradiazotoluol: gelbes Ponceau,
Diazoxylol: Ponceau,
Diazocumol: rothes Ponceau,
α-Diazonaphtalin: blaues Bordeaux,

REESE LIBRARY 89 UNIV. OF CALIFORNIA

β-Diazonaphtalin: blaues Ponceau,
α-Diazonaphtalinsulfosäure: Kirschroth,
β-Diazonaphtalinsulfosäure: blaues Ponceau,
Diazoazobenzolsulfosäure: sehr blaues Ponceau.

Patentanspruch: Trennung der Naphtoldisulfosäuren, welche durch Eintragen von β-Naphtol in über den Schmelzpunkt des β-Naphtols erhitzte Schwefelsäure und mehrstündiges Erhitzen auf 125 bis 150° erhalten werden, in zwei verschiedene Componenten, indem die sauren oder neutralen Natrium- oder Calciumsalze mit concentrirter Kochsalzlösung behandelt werden.

Nr. 34294. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben bis orangerothen Farbstoffen durch Condensation von Hydrazinen mit Dioxyweinsäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 18. Juni 1885.

Diese Erfindung bezweckt die Darstellung einer neuen Reihe von Farbstoffen durch Einwirkung von Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure; Kekulé, Ann. 221, S. 245 u. ff.) auf Hydrazine.

Die Reaction verläuft in zwei von einander trennbaren Stadien. In dem ersten derselben condensiren sich gleiche Molecüle der Dioxyweinsäure und des Hydrazins unter Bildung von Condensationsproducten von wenig ausgesprochenem Farbstoffcharakter. In dem zweiten Stadium vollzieht sich die Vereinigung dieser Condensationsproducte mit einem ferneren Molecül derselben oder einer verschiedenen Hydrazinverbindung. Praktisch verwerthbare Resultate haben wir bisher durch Anwendung des Phenylhydrazins und seiner Homologen, der Naphtylhydrazine, sowie insbesondere mit den Sulfosäuren dieser Hydrazine erhalten.

Beispiel I.

10 Gewichtstheile dioxyweinsauren Natrons werden in 30 Theilen Wasser suspendirt und mit 35 Gewichtstheilen Salzsäure (20° B.) versetzt. Zu der so entstandenen klaren Lösung setzt man dann eine Lösung von 12,8 Gewichtstheilen Phenylhydrazinchlorhydrat in 100 Gewichtstheilen Wasser und erwärmt gelinde. Es scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag aus; nach 12stündigem Stehen wird dieser auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Der so erhaltene lichtgelbe Farbstoff ist in Alkalien und Alkohol leicht und vollständig, in Wasser schwer und unvollständig löslich.

Beispiel II.

10 Gewichtstheile dioxyweinsauren Natrons werden mit 16 Gewichtstheilen Wasser angerührt und auf ca. 40° erwärmt; bei dieser Temperatur wird die zur Lösung des Salzes erforderliche Menge Salzsäure

zugegeben (13 Gewichtstheile). Die Lösung wird filtrirt und mit einer klaren Lösung von 20 Gewichtstheilen Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure) in 60 Gewichtstheilen Wasser und 10 Gewichtstheilen 30procentiger Natronlauge gemischt. Man erwärmt eine Zeit lang auf ca. 80°. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet. Derselbe ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und färbt ein reines lichtbeständiges Gelb auf animalischer Faser.

Beispiel III.

Verwendet man in vorstehendem Beispiele II. zunächst nur die Hälfte der angegebenen Menge von Phenylhydrazinsulfosäure und setzt dann nach erfolgter Ausscheidung des hellgelben krystallinischen Condensationsproductes 1 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat (6,4 Gewichtstheile) hinzu, so entsteht ein gelber Farbstoff, der sowohl in Alkohol als auch in Wasser löslich ist.

Die in derselben Weise dargestellten Verbindungen von Dioxyweinsäure mit den Tolyl- und Xylylhydrazinen und deren Sulfosäuren sind gelbe Farbstoffe; α- und β-Naphtylhydrazin und deren Sulfosäuren liefern orange bis orangerothe Condensationsproducte.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure) mit den Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- und β-Naphtylhydrazinen und deren Sulfosäuren.

Nr. 34299. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 25. Juni 1885.

Vor einiger Zeit zeigte E. Nölting, dass die Diazoverbindung des Thioanilins mit Phenolen bezw. Naphtolen Azofarbstoffe zu bilden vermöge, deren Eigenschaften von den mittelst des Diazobenzols gewonnenen wesentlich differiren. (Chem. Industrie, Jahrg. 8, S. 147.) Die Frage der technischen Verwerthbarkeit jener Farbstoffe wurde von Nölting offen gelassen, und unsere diesbezüglichen Versuche liessen eine solche mit Rücksicht auf die sich bei der Darstellung des Thioanilins entgegenstellenden Schwierigkeiten, sowie die geringe Reinheit der damit hergestellten Ausfärbungen unwahrscheinlich erscheinen. Ein ebenso ungünstiges Resultat ergab die Darstellung und Verwendung des Thioorthotoluidins. Dagegen ist das Thioparatoluidin wegen seiner leichten Darstellbarkeit, der dabei erzielten ca. 60 Proc. vom angewendeten Paratoluidin betragenden Ausbeuten, der Reinheit der damit gewonnenen Azofarbstoffe und der diesen eigenthümlichen, werthvollen Eigenschaften einer industriellen Verwendung fähig.

Thiotoluidin wurde zuerst von Merz und Weith dargestellt (Ber. der deutschen chem. Ges., Bd. IV, S. 393); welches Toluidin hierbei zur Verwendung kam, wird in der Abhandlung nicht angegeben, aus der Uebereinstimmung des dort beschriebenen Productes mit dem unserigen und der Verschiedenheit des von uns aus Orthotoluidin erhaltenen von jenem müssen wir aber schliessen, dass das Thiotoluidin von Merz und Weith mit dem aus Paratoluidin entstehenden identisch ist. Zur Darstellung des Thioparatoluidins behandeln wir Paratoluidin genau nach der von den genannten Chemikern an genannter Stelle gegebenen Vorschrift.

Das erhaltene Product schmilzt bei 103° und krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in grossen benzoësäureähnlichen Blättern.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus stark salzsäurehaltigem Wasser in farblosen Prismen.

Nach üblicher Methode mit salpetriger Säure behandelt, geht das salzsaure Thioparatoluidin in eine Diazoverbindung über, die sich in Wasser leicht löst und beim Vermischen mit alkalischen Lösungen von Naphtol- bezw. Naphtylaminsulfosäuren rothe Tetrazofarbstoffe bildet.

Diese Azofarbstoffe sind in ihrem Verhalten sehr verschieden von den entsprechenden, mit Diazoparatoluol zu erhaltenden; eigenthümlicherweise färben die durch Combination mit Naphtolsulfosäuren entstehenden nicht so blaustichig roth, wie die mit Diazothiobenzol gewonnenen.

Die Darstellung der Farbstoffe bietet keine Schwierigkeiten und geschieht in der allgemein bekannten Weise; das folgende Beispiel diene zur Erläuterung.

40 kg Thioparatoluidin werden mit 120 kg gewöhnlicher Salzsäure in ca. 500 Liter Wasser gelöst, auf 5° abgekühlt und mit 26 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Nach dreistündigem Stehen lässt man die Diazoverbindung zu einer mit 145 kg 33° Natronlauge versetzten, ebenfalls auf 5° abgekühlten Lösung von 130 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron in ca. 1000 Liter Wasser einfliessen. Der entstandene Farbstoff wird durch Kochsalz aus der Lösung ausgefällt und in üblicher Weise durch Umlösen gereinigt.

Technisch brauchbare Resultate erzielten wir durch Einwirkung des Diazothioparatoluols auf die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols, sowie des α- und β-Naphtylamins.

Die Farbstoffe aus den Naphtolsulfosäuren liefern ponceau- bis blaurothe, die mit den Naphtylaminsulfosäuren dargestellten gelb- bis braunrothe Farbentöne. Besonderes Interesse verdienen die mit den β-Naphtoldisulfosäuren gewonnenen Producte wegen ihrer Eigenschaft, sehr langsam an die Wollfaser zu gehen, und der Waschechtheit der damit hergestellten Farben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen

durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf die Sulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine.

Nr. 35341. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl oder dessen Salze auf die Naphtole und deren Sulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 1. August 1885.

Wir haben gefunden, dass durch Combination von Tetrazoditolyl, das sind die Tetrazoverbindungen des Ortho- und Paratolidins oder ein Gemisch beider (erhalten durch alkalische Reduction von Ortho- oder Paranitrotoluol oder dem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol), mit Naphtolen (α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin u. s. w.) oder deren Mono- und Disulfosäuren blaue Azofarbstoffe gebildet werden können, welche sich wesentlich von den entsprechenden Benzidinfarbstoffen unterscheiden.

Während Tetrazodiphenyl (gebildet durch Diazotirung von Benzidin) mit Naphtolen und deren Sulfosäuren bordeauxrothe bis violette, wenig echte Farbstoffe liefert, die fast nur zur Färbung auf Wolle geeignet sind und wegen ihres stumpfen Tones keine gangbaren Handelsproducte liefern, erhält man durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf diese Verbindungen eine Reihe neuer blauer Azofarbstoffe, die nicht nur Wolle im sauren Bade, sondern vor allem ungebeizte Baumwolle im schwach alkalischen Bade waschecht blauviolett bis tief dunkelblau färben.

Als werthvollste neue Combinationen haben wir die folgenden erzielt:

Tetrazoditolyl giebt mit α-Naphtol-α-monosulfosäure (Verein chem. Fabriken, Mannheim, D. R.-P. Nr. 26012) [erzeugt durch Sulfirung von α-Naphtol oder durch Zersetzung von diazotirter Naphthionsäure (sei dieselbe nun durch Backprocess, durch Erhitzen von Naphtylamin mit Schwefelsäure im Backofen, oder durch Sulfirung von α-Naphtylamin mit 4 Theilen monohydratischer Schwefelsäure bei 80 bis 100° C. erhalten)] ein schönes, säureechtes Blau; mit β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer'sche Säure) ein blaues Bordeaux; mit Schäffer'scher β-Naphtol-β-monosulfosäure ein blaues Violett, mit β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning) ein röthliches Blau, mit β-Naphtol-β-disulfosäure (G-Salz) ein stumpfes Blau, mit sogenannter β-Naphtol-γ-disulfosäure (Frankfurter Anilinfabrik) ein schönes, klares Blau; mit α- bezw. β-Naphtol einen wasserunlöslichen blauen bezw. violetten Farbstoff, der durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden kann.

Diese Farbstoffe werden dargestellt, indem man die Tetrazoverbindungen des Tolidins oder eines ihrer Salze in die bis zum Schlusse alkalisch gehaltenen Lösungen der Naphtole oder deren Sulfosäuren einlaufen lässt.

Auch in essigsaurer Lösung lässt sich die Farbstoffbildung bewirken.

Als Beispiel der Farbstoffdarstellung möge Folgendes dienen:

Einen Wolle blauviolett, Baumwolle tief dunkelblau färbenden echten Farbstoff, den wir „Azoblau" nennen, erhalten wir am besten in folgender Weise:

50 kg schwefelsaures Tolidin werden in 1000 Liter Wasser, 60 kg Salzsäure von 20° B. eingerührt, und unter Zusatz der erforderlichen Menge Eis wird die Lösung von 22 kg salpetrigsauren Natrons langsam hinzugefügt.

Das so erhaltene Tetrazoditolylchlorid wird darauf langsam in eine Lösung von 85 kg α-naphtol-α-monosulfosaures Natron und 40 kg Soda in 2000 Liter Wasser langsam einlaufen gelassen. Es scheidet sich das Azoblau in Form eines dunkelblauen Niederschlages ab. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl (erhalten aus Ortho- oder Paranitrotoluol oder einem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol) oder einem seiner Salze auf Naphtole und deren Mono- und Disulfosäuren.

Nr. 35615. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazoditolyl mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatzpatent zu Nr. 28753.

Vom 17. März 1885.

Die Tetrazoverbindungen des Tolidins, dargestellt durch alkalische Reduction von Ortho- oder Paranitrotoluol oder von einem Gemisch beider, dem technischen Nitrotoluol, können mit α- und β-Naphtylamin und deren Mono- und Disulfosäuren schöne, theils sprit-, theils wasserlösliche Farbstoffe bilden, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbade intensiv gelbroth bis blauroth färben und von den entsprechenden Benzidinfarbstoffen durch ihre Nuance und grössere Echtheit gegen Licht und Säuren wesentlich verschieden sind. Während der von Böttiger in Lodz aus Tetrazodiphenyl mit α-Naphthionsäure erhaltene und im Handel unter dem Namen „Congo" bekannte rothe Farbstoff von den geringsten Spuren Essigsäure braun bis schwarz wird, zeigt der entsprechende Farbstoff aus Tetrazoditolyl bei weitem nicht so grosse Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren und ist bedeutend lichtechter als dieser.

Ein noch grösserer Unterschied zwischen den Benzidin- und Tolidinfarbstoffen ergiebt sich in Combination mit β-Naphtylaminsulfo-

säuren, seien dieselben durch directe Sulfirung von β-Naphtylamin oder durch Erhitzen von Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak erhalten. In beiden Fällen bildet Tetrazodiphenyl mit denselben Farbstoffe, welche selbst in kochendem Wasser unlöslich und in der beschriebenen Form nicht auf Baumwolle zu fixiren, also technisch absolut werthlos sind. Tetrazoditolyl dagegen bildet in Combination mit diesen Sulfosäuren Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich und durch ihre absolute Echtheit gegen starke Essigsäure und selbst gegen verdünnte mineralische Säuren und durch das Feuer ihrer Farbe sehr werthvoll sind.

Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man wässerige Lösungen der Tetrazoditolylsalze in die wässerigen Lösungen der α- und β-Naphtylaminsalze oder in die in Wasser fein suspendirten Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins einlaufen lässt und die vorhandenen freien mineralischen Säuren durch Salze der organischen Säuren, z. B. durch essigsaures Natron, abstumpft. An Stelle der wässerigen Lösungen lassen sich auch die alkoholischen Lösungen, an Stelle der freien Säuren auch deren Salze in alkalischer Lösung verwenden.

Die so gebildeten Farbstoffe werden durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe übergeführt, die dann in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den direct erhaltenen wasserlöslichen Farbstoffen zeigen, nur etwas stumpfer als diese sind.

Als Beispiele des genauen Verfahrens zur Darstellung dieser Farbstoffe mögen folgende dienen:

I. a) 150 kg schwefelsaures Tolidin (Diamidoditolyl), erhalten aus technischem Nitrotoluol, werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und zu der mit Eis gekühlten Lösung, 22,2 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen gelassen.

Es bildet sich so das Tetrazoditolylchlorid.

Diese Lösung setzen wir darauf zu einer wässerigen Lösung von 58 kg salzsaurem α- oder β-Naphtylamin, stumpfen die freie mineralische Säure durch Natriumacetat ab und lassen das Gemisch ca. 24 Stunden stehen. Der so erhaltene dunkelbraune bezw. hochrothe Niederschlag wird abfiltrirt und behufs Ueberführung in seine Salze getrocknet.

b) 50 kg des trockenen, spritlöslichen Farbstoffes werden unter Umrühren langsam in 150 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 15° C. eingetragen, die so erhaltene tiefblaue Schmelze so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis die Sulfirung vollendet, darauf in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Sulfosäure durch Behandeln mit Natronlauge oder Soda in ihr Natronsalz übergeführt.

II. Das in derselben Weise (wie bei Ia) erhaltene Tetrazoditolylchlorid wird zu 73 kg in Wasser fein suspendirte Naphthionsäure (schwer lösliche α-Naphtylaminsulfosäure) hinzugefügt, die freie mineralische Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron abgestumpft und das Gemisch mehrere Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen.

Es bildet sich ein rothbrauner, schleimiger Niederschlag, der durch Erwärmen und Neutralisiren mit Natronlauge oder Soda in sein Natronsalz übergeführt wird.

Beim Erkalten fällt der Farbstoff fast quantitativ als orangerothes Pulver aus, das, abfiltrirt, ungebeizte Baumwolle intensiv blauroth färbt.

III. Einen scharlachrothen, säureechten Farbstoff, der in seiner Schönheit die oben beschriebenen Farbstoffe noch übertrifft, erhält man aus der β-Naphtylaminsulfosäure, gebildet durch Erhitzen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak.

Nachdem man zu der wässerigen Lösung von 80 kg β-naphtylaminmonosulfosaurem Natron überschüssige Sodalösung hinzugefügt hat, lässt man in dieselbe langsam unter Umrühren und Eiskühlung das (wie bei Ia) erhaltene Tetrazoditolylchlorid einlaufen. Es bildet sich ein bräunlichrother Niederschlag, der sich nach ca. 12stündigem Stehen vollständig auflöst. Fügt man nun zu der erhaltenen Farbstofflösung Kochsalzlösung hinzu, so fällt ein rother schleimiger Niederschlag, der durch Erwärmen krystallinisch wird und das Natronsalz jenes oben beschriebenen Farbstoffes darstellt.

Patentansprüche:

1. In dem durch Patent Nr. 28753 geschützten Verfahren der Ersatz der Tetrazodiphenylsalze durch Tetrazoditolylsalze, indem letztere, welche aus dem durch alkalische Reduction von Ortho- und Paranitrotoluol oder von technischem Nitrotoluol erhaltenen Tolidin dargestellt werden, mit α- und β-Naphtylamin oder den Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins combinirt werden.
2. Ueberführung der spritlöslichen, durch Combination von Tetrazoditolyl mit α- und β-Naphtylamin gebildeten Farbstoffe in wasserlösliche durch deren Sulfirung.

Nr. 35788. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole und von Azofarbstoffen durch Einwirkung derselben auf Diazoverbindungen.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 18. October 1885.

100 kg α- oder β-Naphtol werden mit 22 kg Stangenschwefel in einem gusseisernen Kessel 10 bis 12 Stunden bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwickelung auf 170 bis 180°, oder unter allmäligem

Zusatz von 79 kg Bleiglätte (welche bei β-Naphtol eine energische Reaction bewirkt) ca. 4 bis 5 Stunden auf 165 bis 175° erhitzt.

Während die α-Naphtolschmelze flüssig bleibt, erstarrt die β-Naphtolschmelze zu einer trockenen, pulverisirbaren Masse.

Man löst in heisser, verdünnter Natronlauge, filtrirt und scheidet die entstandenen Naphtolsulfide durch Säuren ab.

α-Naphtolsulfid bildet in rohem Zustande ein graues Pulver, das durch fractionirte Fällung aus Eisessig weiss erhalten werden kann. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in Natronlauge mit gelber Farbe, die an der Luft grün wird; amorph.

β-Naphtolsulfid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 214°. Löslichkeit wie bei der α-Verbindung.

In alkalischer Lösung vereinigen sich die Naphtolsulfide in bekannter Weise mit Diazoverbindungen und zwar zu gleichen Molecülen, wenn man die Formel des Naphtolsulfids, $(C_{10}H_6OH)_2S$, zu Grunde legt. α-Naphtolsulfid liefert im Allgemeinen braune bis braunviolette, β-Naphtolsulfid orange bis blaurothe Farbstoffe. Von letzteren sind als technisch wichtig hervorzuheben die Combinationen von diazotirter

Sulfanilsäure mit β-Naphtolsulfid = rothorange,

Naphthionsäure mit β-Naphtolsulfid = blauroth,

β-Naphtylaminsulfosäure mit β-Naphtolsulfid = ponceauroth.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Naphtole, sogenannter Naphtolsulfide, durch Einwirkung von 1 Mol. Schwefel auf 2 Mol. α- oder β-Naphtol mit oder ohne Zusatz von Bleioxyd oder einem anderen Schwefelwasserstoff bindenden Mittel, unter Einhaltung einer Temperatur von 160 bis 180° bis zum Aufhören der Wasserdampf- bezw. Schwefelwasserstoffentwickelung.
2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. der Diazoverbindungen, welche aus den Sulfosäuren des Anilins, Toluidins, Xylidins, des α- und β-Naphtylamins, des Amidoazo-benzols, -toluols und -xylols, sowie den gemischten Amidoazoverbindungen des Benzols, Toluols und Xylols erhalten werden, auf 1 Mol. der von uns „Naphtolsulfide" genannten, durch Patentanspruch 1. charakterisirten geschwefelten Derivate des α- und β-Naphtols.

Nr. 35790. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines neuen Thioparatoluidins, sowie von Azofarbstoffen mittelst desselben.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 7. November 1885.

Wenn 2 Molecüle Paratoluidin so lange mit 1 Molecül Schwefel auf eine 170° übersteigende Temperatur erhitzt werden, als noch

Schwefelwasserstoff entweicht, so entsteht in überwiegender Menge ein Thioparatoluidin, welches von dem durch Merz und Weith beschriebenen ganz verschieden ist.

Darstellung des neuen Thioparatoluidins.

100 kg Paratoluidin werden mit 28 kg Stangenschwefel zusammengeschmolzen und unter fortwährendem Rühren bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung auf einer Temperatur von 175 bis 185° gehalten. Nach etwa 24 Stunden ist der Process beendigt. Zur Entfernung des überschüssigen Paratoluidins lässt man Dampf einströmen, rührt nach beendigtem Abblasen die Schmelze mit so viel concentrirter Salzsäure zusammen, dass sie sich vollständig vertheilen kann, und giesst hierauf in viel kaltes Wasser, wodurch sich das neue Thioparatoluidin vollständig als schwefelgelbes Pulver abscheidet, während das neben demselben entstandene bekannte Thioparatoluidin, sowie Verunreinigungen gelöst bleiben.

Eigenschaften des neuen Thioparatoluidins.

Das neue Thioparatoluidin ist in Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol löst es sich ziemlich gut und krystallisirt daraus in goldglänzenden gelben Schüppchen; sein Schmelzpunkt liegt bei 175° (uncorr.), der Schwefelgehalt stimmt auf die Formel

$$(C_7H_6NH_2)_2S.$$

Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt prächtig grün.

Beim Erhitzen mit nicht zu stark verdünnter Salzsäure löst sich das neue Thioparatoluidin mit gelber Farbe auf und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils als salzsaures Salz ab, das schon beim Kochen mit Wasser in Säure und Base zerfällt.

Die zur Diazotirung nöthige Menge salpetrigsauren Natrons entspricht einer Amidogruppe, und die aus der Diazoverbindung unseres neuen Thioparatoluidins zu erhaltenden Azofarbstoffe sind demnach nicht Tetrazoderivate, wie die in unserem Patent Nr. 34299 beschriebenen, sondern einfache Azoverbindungen. Von den in dem genannten Patent beschriebenen Farbstoffen sind die neuen durchaus verschieden; während z. B. das Thioparatoluidin von Merz und Weith mit β-Naphtol-A-disulfosäure ein Ponceau liefert, färbt der entsprechende Azofarbstoff aus dem neuen Thioparatoluidin blau bordeauxroth.

Die Farbstoffe, welche mit den Monosulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine erhalten werden können, sind schwer löslich in Wasser, dagegen lösen sich die aus den Disulfosäuren ziemlich leicht.

Wie die Azofarbstoffe aus dem Thioparatoluidin von Merz und Weith, so zeigen auch die aus unserem neuen Thioparatoluidin die interessante Eigenschaft, beim Ausfärben sehr langsam an die Wolle zu gehen und waschechte Farben darauf hervorzubringen.

Die Diazoverbindung unseres neuen Thioparatoluidins liefert mit den α-Naphtolsulfosäuren braun bis braunviolett, mit den β-Naphtolsulfosäuren scharlach bis blauroth färbende Azoverbindungen. Durch Einwirkung auf die Naphtylaminsulfosäuren entstehen sehr schwer lösliche braune und orange Azoderivate.

Die Darstellung der Azofarbstoffe erfolgt in bekannter Weise und soll an zwei Beispielen erläutert werden.

a) Verfahren zur Darstellung eines blauroth färbenden Azofarbstoffes aus dem neuen Thioparatoluidin und β-Naphtoldisulfosäure.

40 kg des ganz fein gemahlenen Thioparatoluidins werden mit 60 kg gewöhnlicher Salzsäure zusammengerührt, nachher mit Eis versetzt, mit Wasser auf 400 Liter verdünnt und durch allmäligen Zusatz von 13 kg salpetrigsaurem Natron bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung lässt man nach mehrstündigem Umrühren zu einer ebenfalls auf 5° abgekühlten, mit 73 kg 33 grädiger Natronlauge versetzten Auflösung von 65 kg β-Naphtol-A-disulfosauren Natrons in 100 Liter Wasser einfliessen.

Der sich sofort bildende Azofarbstoff wird durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt und in üblicher Weise gereinigt.

b) Darstellung eines braunen Farbstoffes aus dem neuen Thioparatoluidin und der Naphthionsäure.

40 kg unseres Thioparatoluidins werden in der unter a) angegebenen Weise diazotirt und nachher langsam zu einer mit Eis gekühlten Auflösung von 40 kg naphthionsaurem und 30 kg essigsaurem Natron gegeben. Da die Bildung des Farbstoffes langsam vor sich geht, so lässt man einige Tage stehen und filtrirt nachher ab. Durch Behandeln des Rückstandes mit Soda erhält man das in Wasser lösliche Natronsalz.

Die wichtigsten Farbstoffe der Classe dürften die sein, welche mittelst der β-Naphtoldisulfosäure gewonnen werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines neuen Thioparatoluidins durch Erhitzen von 2 Molecülen Paratoluidin mit 1 Molecül Schwefel auf 175 bis 185° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung.
2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Molecül der Diazoverbindung des neuen Thioparatoluidins auf 1 Molecül Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure.

Nr. 36757. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung eines orseillerothen Azofarbstoffes.

Farbenfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M.

Vom 27. August 1885.

Lässt man die Lösung eines Salzes des p-Diazonitrobenzols auf die alkalische Lösung von β-Naphtylaminsulfosäuren einwirken, so entstehen, je nach den zur Anwendung gekommenen β-Naphtylaminsulfosäuren, gelbrothe bis blaurothe Azofarbstoffe.

Werthvolle Eigenschaften besitzt besonders derjenige Farbstoff, welcher mittelst der schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird, welche durch Umkochen ihrer Diazoverbindung die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure giebt. Dieser Farbstoff zeichnet sich vor den anderen besonders durch seine Leichtlöslichkeit, langsames, gleichmässiges Auffärben und tief blaurothe, der Orseille ähnliche Nuance aus, während z. B. derjenige Farbstoff, welcher aus der schwer löslichen, durch Sulfirung des β-Naphtylamins nach Patent Nr. 20760 dargestellten Säure erhalten wird, einen schmutzig gelbrothen, schwer löslichen Farbstoff giebt.

Bei der Darstellung verfährt man wie folgt:

13,8 kg p-Nitranilin werden in 1500 Liter Wasser und 50 kg Salzsäure von 20 Proc. aufgelöst und mit 28 kg Natriumnitritlösung von 25 Proc. in die Diazoverbindung umgewandelt.

Letztere lässt man in eine Auflösung von 24,5 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natrium in 500 Liter Wasser einlaufen. Hierauf wird die Lösung einige Stunden umgerührt, wobei die Bildung des Farbstoffes erfolgt. Nach 24stündigem Stehen wird mit Soda neutralisirt, auf 80° angewärmt und mit heisser Kochsalzlösung ausgesalzen. Der Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines orseillerothen Azofarbstoffes durch Combination der nach dem Hauptpatent, Anspruch 1, erhaltenen schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit p-Diazonitrobenzol.

Nr. 37021. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Azofarbstoffe aus diazotirtem Metanitranilin etc. und Metaphenylendiamin.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).

Vom 5. August 1885.

Analog der Bildung von Chrysoidin aus Diazobenzol und m-Phenylendiamin entstehen nitrirte Chrysoidine, „Azophosphine" genannt, bei Einwirkung von diazotirtem Nitranilin auf m-Phenylendiamin und

Homologe. Sulfoderivate letzterer bilden sich bei Verarbeitung diazotirter m-Nitranilinsulfosäure (Ann. 205, 102).

I. 13,8 kg Metanitranilin werden in 24 kg Salzsäure und 20 Liter Wasser gelöst, mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt und nach einigem Stehen mit einer Lösung von 18 kg salzsaurem Metaphenylendiamin in 200 Liter Wasser vereinigt.

Der sofort sich bildende Farbstoff wird durch Umlösen und Aussalzen gereinigt, er besitzt eine rein gelbe, phosphinähnliche Nuance, bildet in trockenem Zustande ein leicht lösliches Pulver und wird von viel Wasser dissociirt. Die Base krystallisirt aus Sprit. Schmelzpunkt 204°.

II. Farbstoffe von etwas rötherer Nuance erhält man in derselben Weise aus 15,2 kg m-Nitro-o-toluidin, Schmelzpunkt 107°, oder m-Nitro-p-toluidin, Schmelzpunkt 78°, einen etwas gelben aus

III. m-nitroamidobenzoësaurem Natron.

Toluylendiamin an Stelle von Phenylendiamin liefert röthere Farbstoffe.

Patentanspruch: Die Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von diazotirtem m-Nitranilin, m-Nitro-o- und -p-toluidin oder m-Nitroamidobenzoësäure auf die Salze des Metaphenylen- oder -toluylendiamins.

Nr. 38310. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe durch Combination von Diazosafraninen mit Naphtolsulfosäuren.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 23. September 1885.

Die aus primären Aminen dargestellten Safranine lassen sich durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen überführen, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu Azofarbstoffen vereinigen.

Werden beispielsweise 35 kg Safranin in salzsaurer Lösung mit 75 kg Nitrit behandelt und zu einer alkalischen Lösung von 35 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Schäffer) zugesetzt, so bildet sich ein blauer Farbstoff, welcher gebeizte Baumwolle mit indigoartiger Nuance färbt. Die Lösung des Diazosafranins ist merkwürdiger Weise auch im Stande, sich mit 2 Mol. einer Naphtolsulfosäure zu vereinigen und zwar erhält man aus Diazosafranin (aus Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin):

mit 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure — bordeaux, wasserunlöslich;
„ 1 „ β-Naphtoldisulfosäure R } D. R.-P. Nr. 33916 —
„ 1 „ β-Naphtoldisulfosäure G } violett, löslich;
„ 2 „ β-Naphtolmonosulfosäure, (Schäffer) — bordeaux, wasserunlöslich;

mit 2 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure — blau, wasserunlöslich;
„ 2 „ β-Naphtoldisulfosäure R — blau, löslich;
„ 2 „ β-Naphtoldisulfosäure G — rothblau, löslich;
aus diazotirtem Phenosafranin:
mit 2 Mol. β-Naphtolsulfosäure (Schäffer) — graues Rothblau;
„ 2 „ β-Naphtoldisulfosäure R — graues Grünblau.

Die Farbstoffe eignen sich hauptsächlich für Baumwolle und sind sehr echt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen durch Vereinigung von α- oder β-Naphtolmono- und -disulfosäuren R- und G-Salz mit den Diazoverbindungen folgender Safranine:

a) Safranine, welche durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. primärer Monamine entstehen als sogenanntes Phenosafranin (aus p-Phenylendiamin und Anilin), ferner das Safranin aus p-Phenylendiamin, 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin (an Stelle des o-Toluidin kann m- oder p-Toluidin, oder eines der sechs bekannten Xylidine oder Cumidine treten, desgl. an Stelle des Anilins).

b) Safranine, welche gebildet werden, wenn man das unter a) genannte p-Phenylendiamin durch p-Diamidotoluol oder -xylol ersetzt.

Nr. 38425. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Azofarbstoffes.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 31. März 1886.

Wird das p-Tolyl-β-naphtylamin mit der Diazoverbindung der Azobenzoldisulfosäure combinirt, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt.

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man wie folgt:

Das p-Tolyl-β-naphtylamin wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure von 20° B. versetzt. Sodann trägt man die äquivalente Menge Diazobenzoldisulfosäure ein, wobei sich die freie Säure des Farbstoffes bildet. Letztere wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf mit Sodalösung aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen, wobei er sich in feinen Krystallblättchen abscheidet. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Farbstoffes durch Combination der Disulfosäure des Diazoazobenzols mit p-Tolyl-β-naphtylamin.

Nr. 38664. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure und von Azofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen derselben.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 17. Februar 1886.

Erhitzt man Benzidin mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 170° C., so erhält man vier verschiedene Benzidinsulfosäuren, deren Darstellung und Trennung im Patent Nr. 27954 beschrieben worden ist. An Stelle der rauchenden Schwefelsäure kann man auch die Pyroschwefelsäure, das Schwefelsäureanhydrid oder das Monochlorhydrin oder Gemenge dieser Stoffe mit 66 procentiger Schwefelsäure benutzen.

Wir haben nun gefunden, dass beim Erhitzen von Benzidin oder einem seiner Salze mit Schwefelsäure auf ca. 170° C. ausser den im Patent Nr. 27954 beschriebenen Sulfosäuren noch eine fünfte Sulfosäure, die Benzidinmonosulfosäure, entsteht, die sich in Alkalien leicht löst und von den höher sulfirten Benzidinsulfosäuren sich sehr wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie sich in starken mineralischen Säuren unter Bildung von Salzen auflöst, welche beim Behandeln mit Wasser wieder zersetzt werden, dass ihre Tetrazoverbindung im Gegensatz zu derjenigen der Benzidindisulfosäure in Wasser leicht löslich ist, und dass sie aus ihren Salzen durch Essigsäure abgeschieden wird. Die Menge ist bedingt durch die Stärke der Säure, Höhe der Temperatur und Dauer der Einwirkung.

Wendet man an Stelle von rauchender Schwefelsäure monohydratische oder 66 procentige Schwefelsäure an, so entsteht fast ausschliesslich diese Monosulfosäure. Als bestes Darstellungsverfahren empfiehlt sich daher folgendes:

Ein Theil Benzidin oder zweckmässiger schwefelsaures Benzidin wird in 2 Thle. monohydratische Schwefelsäure eingetragen und circa $1^1/_2$ Stunden auf 170° C. erhitzt. Die dadurch erhaltene Schmelze giesst man in Wasser, filtrirt die sich abscheidende Sulfosäure ab, löst den Rückstand in einem Alkali, filtrirt abermals, um etwa unverändertes Benzidin zu entfernen, und scheidet aus dem Filtrat die Benzidinmonosulfosäure mit einer Säure ab.

Haben sich bei der Sulfirung die Tri- oder Tetrasulfosäuren gebildet, welche durch zu lange Einwirkung der Schwefelsäure entstehen, so scheidet man aus der alkalischen Lösung des Sulfosäuregemenges die Monosulfosäure mit Essigsäure ab.

Man erhält die Benzidinmonosulfosäure als einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser nur äusserst schwer löslich und in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich ist,

sich aber in Alkalien leicht auflöst. Ihre in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung bildet mit Phenolen, Aminen, deren Sulfosäuren, Carbonsäuren und Substitutionsproducten eine grosse Zahl neuer Azofarbstoffe, welche in Löslichkeit und Farbennuance zwischen den entsprechenden Farbstoffen des Tetrazodiphenyls und der Tetrazodiphenyldisulfosäure liegen. Während der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtylaminmonosulfosäure in Wasser unlöslich, der entsprechende Farbstoff aus Tetrazodiphenyldisulfosäure aber so leicht löslich ist, dass er zur Baumwollfärberei nicht mehr geeignet erscheint, löst sich der entsprechende Farbkörper der Monosulfosäure in Wasser leicht auf und färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade prachtvoll bläulichroth. Im Allgemeinen sind die Farbstoffe dieser Sulfosäure, soweit sie durch Combination mit Amiden hergestellt sind, blauer, soweit sie mit Phenolen erhalten sind, gelber als diejenigen des Tetrazodiphenyls, aber nicht so blau bezw. gelb als diejenigen der Disulfosäure.

Durch Einwirkung von Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin oder deren Mono- und Disulfosäure erhält man gelbe, auf Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol oder deren Mono- und Disulfosäuren, sowie auf deren Carbonsäure rothe bis violette, auf α- und β-Naphtylamin und deren Mono- und Disulfosäuren sehr schöne blaurothe, auf die Mono- oder dialkylirten Verbindungen der Amide oder Phenole aber prachtvoll intensiv gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe.

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf 2 Mol. Phenol oder Phenolsulfosäure, Amin- oder Amidosulfosäure. Doch lässt sich die Zahl der hierdurch ermöglichten Combinationen noch bedeutend vermehren durch Zusammenbringen von 1 Mol. Tetrazodiphenylmonosulfosäure mit 1 Mol. Phenol u. s. w. in organisch saurer Lösung und Einwirkung des hierdurch gebildeten Zwischenproductes auf 1 Mol. eines anderen Phenols, Amins oder deren Sulfosäuren, Carbonsäuren und Substitutionsproducte.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

I. 10 kg Benzidinmonosulfosäure werden in 20 kg Wasser suspendirt, mit 12 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und darauf mit einer Lösung von 5,3 kg Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser diazotirt.

Die so erhaltene gelbrothe Lösung der Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam zu 20 kg in Wasser suspendirter β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (erhalten durch Sulfirung von β-Naphtylamin nach der Neville-Winther'schen Methode) einlaufen und setzt so viel essigsaures Natron hinzu, bis der entsprechende braune Niederschlag auf dem Papiere keinen Auslauf mehr zeigt. Nach ca. 24stündigem Stehen wird der jetzt roth gefärbte Niederschlag abfiltrirt, durch Soda oder Natron in sein Natronsalz verwandelt und darauf getrocknet.

Man erhält so ein schönes rothes Pulver, das sich in Wasser sehr leicht mit prachtvoll blaurother Farbe löst und rohe Baumwolle im alkalischen, kochenden Bade sehr schön roth, wie Alizarin, färbt und wenig empfindlich gegen Säure ist.

II. Einen besser ziehenden rothen Farbstoff, der noch blauer als der unter I. beschriebene Farbstoff ist, erhält man durch Einwirkung von 1 Mol. der nach I. gebildeten Tetrazoverbindung auf 1 Mol. β-Naphtylamin und darauf auf 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure.

Die Tetrazoverbindung von 10 kg Benzidinmonosulfosäure lässt man langsam in eine wässerige Lösung von 6,5 kg salzsaurem β-Naphtylamin und 15 kg essigsaurem Natron einlaufen und giebt nach kurzem Stehen eine wässerige Lösung von 10 kg β-naphtylaminmonosulfosaurem Natron hinzu. Der anfänglich schwarze Niederschlag färbt sich allmälig braunroth und wird durch Hinzufügung von Natronlauge prachtvoll blauroth gefärbt. Man filtrirt ab und trocknet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung der Monosulfosäure des Benzidins von den mit ihr bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzidin erhaltenen höher sulfirten Sulfosäuren durch Ausfällen derselben aus den Lösungen der Salzgemenge mit Essigsäure.
2. Verfahren zur Darstellung neuer Azofarbstoffe durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung der in der Beschreibung charakterisirten Benzidinmonosulfosäure auf 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, α- oder β-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- oder β-Naphtol, Phenolcarbonsäure, Resorcylsäure, α- oder β-Oxynaphtoësäure und den Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten Substitutionsproducten dieser Körper.
3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf 1 Mol. der im Anspruch 2. aufgeführten Phenole oder Phenolsulfosäuren, Amine oder Aminsulfosäuren und darauf auf 1 Mol. eines anderen der unter 2. aufgeführten Verbindungen.

Nr. 38735. Cl. 22. Verfahren zur Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine condensirte Amidosulfosäure und zur Darstellung von Azofarbstoffen aus derselben.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).

Vom 29. Januar 1886.

Paranitrotoluolsulfosaures Natron, in wässeriger Lösung mit Natronlauge digerirt, verwandelt sich unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit in ein in Wasser lösliches Condensationsproduct, welches als gelber Wollfarbstoff Verwendung finden kann. Dieses Condensationsproduct

giebt, in saurer oder alkalischer Lösung reducirt, eine in Wasser äusserst schwer lösliche Amidosulfosäure. Wir verfahren beispielsweise folgendermaassen:

50 kg paranitrotoluolsulfosaures Natron werden in ca. 700 Liter Wasser gelöst und mit Zusatz von ca. 30 kg 40° B. starker Natronlauge digerirt. Hierbei geht die Farbe der Flüssigkeit von Saffraninroth in intensives Gelbroth über.

Es ist alsdann das oben erwähnte Condensationsproduct entstanden, welches sich durch Zusatz von Salz in fester Form gewinnen lässt.

Man versetzt nun entweder die kochende Flüssigkeit mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, filtrirt heiss und fällt die neue Säure mit Salzsäure aus, oder man säuert stark an und reducirt mit Zinn oder Zinnchlorür, bis eine Probe der Flüssigkeit, alkalisch gemacht, nur noch schwache Färbung zeigt.

Die abgeschiedene Säure wird in beiden Fällen durch Lösen in Soda und Fällen mit Säuren gereinigt und bildet dann ein gelbliches, in Wasser total unlösliches Pulver.

Das Baryumsalz lässt sich in glänzenden, perlmutterartigen Blättchen durch Fällung einer concentrirten wässerigen Lösung desselben mit Kochsalz erhalten.

Die neue Amidosulfosäure ist in technischer Beziehung dadurch ausgezeichnet, dass ihr in Wasser schwer lösliches Diazoderivat in Combination mit aromatischen Aminen und Phenolen bezw. deren Sulfosäuren und Carbonsäuren gelbe, rothe, braune bis blaue, fast durchweg die vegetabilische Faser ohne Beizmittel echt anfärbende Farbstoffe liefert.

Man erhält so:

I. Rothe bis braunrothe Farbstoffe mit Resorcin, Resorcylsäure, Orcin, Methylanilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenylendiamin, β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren, α-Naphtylaminsulfosäure.

Beispiele für die Darstellung sind:

a) 20 kg des Natronsalzes unserer neuen Amidosulfosäure werden in Soda gelöst und mit 7 kg Nitrit und 25 kg Salzsäure diazotirt. Die so erhaltene Flüssigkeit giebt man zu einer Lösung von 15 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure und 500 Liter Wasser.

Die freie Farbsäure scheidet sich aus, sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in ihr Natronsalz übergeführt.

b) Oder man diazotirt 20 kg des Natronsalzes der Amidosulfosäure in der obigen Weise und giesst die Lösung des Diazokörpers zu einer Lösung von 28 kg des Natronsalzes der aus β-Naphtol-β-sulfosäure dargestellten β-Naphtylaminsulfosäure, der man die zur Neutralisation der freien Mineralsäure nöthige Menge Natriumacetat zugefügt hat.

Die freie Farbsäure lässt sich aussalzen, man wäscht sie aus und verwandelt sie in ihr Natronsalz.

c) Oder man diazotirt 20 kg der Säure in der oben erläuterten Weise und giesst die erhaltene Lösung zu einer Lösung von 19 kg Diphenylamin in 30 Liter Sprit.

Nach längerem Stehen hat sich die freie Farbsäure unlöslich abgeschieden; sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in ihr in Wasser lösliches Natronsalz übergeführt.

II. Gelbe bis orange Farbstoffe:

a) Mit Phenol und dessen Homologen, Phenolsulfosäuren und Phenolcarbonsäuren (Oxybenzoësäuren).

b) Mit Anilin, Toluidin etc.

Das Verfahren besteht beispielsweise in Folgendem:

a) 8 kg des Natronsalzes der Amidosulfosäure werden in Wasser gelöst und mit 2 kg Nitrit und 10 kg Salzsäure diazotirt. Den Diazokörper fügt man zu einer stets alkalisch zu haltenden Lösung von 6 kg Salicylsäure.

Nach mehrstündigem Stehen wird der Farbstoff ausgesalzen.

b) 20 kg des Natronsalzes der neuen Amidosulfosäure werden wie oben diazotirt und der Diazokörper mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von 24 kg Anilin zusammengebracht. Die Bildung des Farbstoffes ist nach kurzer Zeit vollendet; er wird in das Natronsalz verwandelt.

III. Violette bis blaue Farbstoffe mit α-Naphtylamin, Benzylnaphtylamin, Dimethyl- und Diäthylnaphtylamin, α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren, Oxynaphtoësäuren und Amidonaphtoësäuren.

Beispiel: 20 kg des Natronsalzes der Amidosäure diazotirt man in der oben beschriebenen Weise und giesst die Lösung des Diazokörpers zu einer stets alkalisch zu haltenden Lösung von 15 kg α-Naphtol.

Der Farbstoff scheidet sich besonders auf Zusatz von Salz ab, er wird abfiltrirt und getrocknet.

Patentansprüche:

1. Die Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine neue Amidosulfosäure durch Behandeln mit Natron- oder Kalilauge und Reduction des gebildeten Condensationsproductes in saurer oder alkalischer Lösung.
2. Die Darstellung von Farbstoffen durch Diazotirung der neuen Amidosulfosäure und Combination des Diazokörpers mit:
   a) α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren;
   b) Anilin und Toluidin, Methyl- und Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenylendiamin, Phenol, Phenolsulfosäure, Oxybenzoësäuren, Resorcin;
   c) α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren; Oxynaphtoësäuren.

Nr. 38795. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Thiobenzidin und Thiotolidin, sowie von Azofarbstoffen mittelst derselben.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 12. Juli 1886.

Erhitzt man 1 Mol. Benzidin oder aus Orthonitrotoluol dargestelltes Orthotolidin mit 1 Mol. Schwefel auf 180 bis 200°, so findet unter Entweichen von Schwefelwasserstoff die Bildung geschwefelter Producte statt, welche wir Thiobenzidin bezw. Thiotolidin nennen.

Nach beendigter Schwefelwasserstoffentwickelung kocht man die Reactionsmasse so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als noch etwas in Lösung geht, und filtrirt dann von geringen Mengen zurückbleibenden Harzes ab.

Das Filtrat wird mit Wasser stark verdünnt, aufgekocht, mit Ammoniak neutralisirt und kochend heiss abfiltrirt, wodurch das nahezu unlösliche Thiobenzidin oder Thiotolidin von etwa noch vorhandenem Benzidin oder Tolidin befreit wird.

Thiobenzidin und Thiotolidin sind gelbe Harze, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leichter löslich sind; krystallisirt haben wir die Körper bisher nicht erhalten können.

In verdünnter Salzsäure lösen sich Thiobenzidin und Thiotolidin leicht, fallen aber auf Zusatz von viel Wasser wieder aus; die schwefelsauren Salze lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht auf.

Was die chemische Zusammensetzung anbetrifft, so scheint uns nach der Analyse wahrscheinlich, dass 2 Mol. Benzidin oder Tolidin mit einem Atom Schwefel verbunden sind, die Constitution der Verbindung demgemäss jener des von Merz und Weith entdeckten Thioanilins analog ist.

Lässt man auf die stark angesäuerten Lösungen der neuen Schwefelverbindungen salpetrige Säure einwirken, so findet die Umwandlung in deren Diazoverbindungen statt.

Die Diazoverbindungen lassen sich nach den allgemein bekannten Methoden mit Naphtylamin- und Naphtosulfosäuren combiniren und liefern dann Azofarbstoffe, von welchen indessen nur die mittelst der Naphtylaminmonosulfosäure zu erhaltenden technischen Werth besitzen dürften.

Da die Darstellung der Azofarbstoffe aus Thiobenzidin und Thiotolidin ganz in derselben Weise vorgenommen wird und keinerlei Schwierigkeiten bereitet, so beschränken wir uns auf die Beschreibung eines Beispiels.

50 kg Thiobenzidin werden mit 120 kg gewöhnlicher Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, durch Eis auf 0° abgekühlt und durch Zusatz von 35 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt.

Nach mehrstündigem Stehen setzt man 60 kg essigsaures Natron zu, vermischt tüchtig und giebt diese Lösung zu einer solchen von 122 kg naphthionsaurem Natron. Nach und nach tritt Farbstoffbildung ein, welche nach ca. zweitägigem Stehen beendigt ist.

Der Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalz vollständig ausgefällt, abfiltrirt und durch Umlösen gereinigt.

Er färbt Baumwolle im alkalischen Bade blaustichig roth; zum Färben von Wolle ist er nicht geeignet.

Die Darstellung der Azofarbstoffe aus dem diazotirten Thioorthotolidin geschieht genau in der gleichen Weise wie aus Thiobenzidin.

Die mit Thioorthotolidin und Naphtylaminmonosulfosäuren zu erhaltenden Farbstoffe unterscheiden sich von den mittelst Thiobenzidin dargestellten durch blauere Nuance und grössere Löslichkeit.

Brauchbare, Baumwolle im alkalischen Bade schön roth färbende Producte erhalten wir insbesondere durch Einwirkung des Diazothiotolidins auf die β-Naphtylaminmonosulfosäure II. und III. (Patent Nr. 29084).

Die mit Naphtolsäuren entstehenden Azoverbindungen färben Baumwolle nicht und geben auf Wolle in saurem Bade schmutzig violette Farben, so dass, wie oben bemerkt, eine technische Verwendung ausgeschlossen zu sein scheint.

Im Allgemeinen sind die aus Thiobenzidin bezw. Thiotolidin und Naphtylaminmonosulfosäuren entstehenden Farbstoffe leichter löslich, als die aus Benzidin und Tolidin erhaltenen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Thiobenzidin und Thioorthotolidin durch Erhitzen von 1 Mol. Benzidin oder Orthotolidin mit 1 Mol. Schwefel auf 180 bis 200° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung.
2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Thiobenzidins oder Thioorthotolidins auf die α-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie die β-Naphtylaminmonosulfosäuren II. und III. (Patent Nr. 29084).

Nr. 38802. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 19. November 1885.

Durch Ueberführung von Dianisidinen, worunter wir die Aether der Diamidodiphenole und der Diamidokresole verstehen, in ihre Tetrazoverbindungen und Einwirkung derselben auf Phenole, Naphtole,

Amine, deren Sulfosäuren, Carbonsäuren und sonstige Substitutionsproducte erhält man eine grosse Zahl neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe von sehr blauem bezw. grünem Ton, welche, wie die Benzidin- und Tolidinfarbstoffe, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben.

Bis jetzt ist nur ein Dianisidin, das Diamidodiphenetol, bekannt, nämlich das von Möhlau im Journ. f. pr. Chemie [2] **19**, 381 und von Beilstein im Handbuch der org. Chemie (1883), S. 1354 beschriebene.

Dieser Diamidodiphenoldiäthyläther wurde durch Umlagerung von Orthohydrazophenetol erhalten. Er stellt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, kleine weisse Blättchen dar, welche in Wasser unlöslich sind, sich in Säure aber unter Bildung der entsprechenden Salze leicht löslich erweisen.

I. Unterwirft man die Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther des Nitrophenols der alkalischen Reduction und behandelt man die dadurch gebildeten Hydrazoverbindungen in derselben Weise wie Möhlau, so erhält man die entsprechenden Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther des Diamidodiphenols. Dieselben krystallisiren wie das Diamidodiphenetol in kleinen weissen Blättchen, unterscheiden sich durch ihren Schmelzpunkt, gleichen aber äusserlich und in vielen Eigenschaften dem beschriebenen Körper. Je kohlenstoffreicher jedoch der zur Anwendung gelangte Nitrophenoläther ist, um so schwieriger vollzieht sich die Umlagerung der Hydrazoverbindung zu einem Dianisidin. Am besten geeignet zur Darstellung ist daher der Nitrophenolmethyläther (Nitroanisol), welcher fast quantitativ das Dianisidin, im engeren Sinne den Diamidodiphenoldimethyläther liefert.

Andere Folgen der Verwendung der kohlenstoffreichen Nitrophenoläther sind weiter unten, III b. und c., bei der Farbstoffdarstellung angegeben.

II. Werden nun die so gebildeten Dianisidine in bekannter Weise diazotirt, so erhält man die in Wasser leicht löslichen Tetrazoverbindungen (Tetrazodiphenoläther), welche durch Einwirkung auf Phenole und Dioxyphenole gelb- bis blaurothe, nur in freiem Alkali lösliche, auf Phenolcarbonsäuren gelbe, auf α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren, auf Naphtolcarbonsäuren und deren Sulfosäuren violette bis blaue, auf α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren sehr schön gelbrothe bis tief blaurothe Farbstoffe liefern.

An Stelle der Phenole, Amide und deren Sulfo- und Carbonsäuren ergeben die anderen Substitutionsproducte ähnliche Resultate.

Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man bei der Combination mit Phenolen, Naphtolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren die Producte in alkalischer, bei der Combination mit Aminen α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren aber die Producte in organisch saurer Lösung zusammenbringt. Doch lässt sich auch in umgekehrter Weise die Farbstoffbildung erreichen.

III. Als Beispiele für die Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

a) Einen röthlichgelben, ausserordentlich luft- und lichtechten Farbstoff, der in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Benzidinfarbstoff, der im Handel unter dem Namen Chrysamin bekannt ist, ähnlich ist, erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Oxybenzoësäuren.

Eine das Salz eines der genannten Diamidodiphenoläther enthaltende wässerige Lösung von bestimmtem Gehalt (man bestimmt denselben durch Titration mit Natriumnitrit) wird unter Anwendung von überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Die so gebildete, in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam unter gutem Rühren in eine kalte, bis zum Schluss durch Natron alkalisch gehaltene Lösung von Salicylsäure oder eine der beiden anderen Oxybenzoësäuren einlaufen. Hat man z. B. zum Diazotiren der Diamidodiphenolätherlösung 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind hierzu 20 kg Salicylsäure oder eine der beiden anderen Oxybenzoësäuren erforderlich.

Nach kurzem Stehen scheidet sich der Farbstoff als ein röthlichgelber Niederschlag ab, der abfiltrirt und entweder als solcher pastenförmig oder getrocknet als Pulver zum Färben verwendet werden kann.

b) Einen werthvollen, säure-, luft- und lichtechten Farbstoff, der bedeutend grüner als das entsprechende, aus Tolidin erhaltene und im Handel unter dem Namen „Azoblau" bekannte Product ist, erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf α-Naphtol-α-monosulfosäure, gleichviel ob diese erzeugt ist durch Sulfiren von α-Naphtol oder durch Zersetzen von α-Diazonaphtalinsulfosäure oder in anderer Weise. Je kohlenstoffreicher das zur Anwendung gelangte Dianisidin ist, um so röther färbt der Farbstoff. Hiervon abgesehen, sind alle genannten Dianisidine von uns für diesen Zweck angewendet. Am schönsten erhält man den Farbstoff aus Diamidodiphenoldimethyläther in folgender Weise:

Die wie bei a) dargestellte Tetrazoverbindung des Dianisidins lässt man langsam in eine kalte, bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron einlaufen.

Hat man z. B. zum Diazotiren der Diamidodiphenolätherlösung 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind hierzu 36 kg α-naphtol-α-monosulfosaures Natron erforderlich. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der Farbstoff als tiefblauer Niederschlag ab, dessen Fällung durch Kochsalz vollendet wird. Darauf filtrirt man den Niederschlag ab und trocknet ihn.

Man erhält so ein dunkelblaues, schwach bronzeglänzendes Pulver, das sich in Natronlauge mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit tief indigoblauer Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade schön wasch- und luftecht blau färbt.

Wendet man an Stelle von α-Naphtolsulfosäuren die β-Naphtolmono- oder -disulfosäuren an, so erhält man mehr rothblaue Farbstoffe, von denen diejenigen der β-Naphtoldisulfosäure mehr für Woll- als für Baumwollfärberei geeignet sind.

Mit der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosäure bildet sich unter Verwendung von Tetrazodiphenoldimethyläther ein in Wasser unlöslicher, tiefblauer, zur Erkennung von Dianisidinen sehr charakteristischer Niederschlag.

c) Zur Darstellung eines sehr schönen blaurothen Farbstoffes wird die auf obige Weise erhaltene Tetrazoverbindung eines der genannten Diamidodiphenoläther zu einem Ueberschuss von in Wasser fein suspendirter β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (gebildet z. B. durch Sulfiren von β-Naphtylamin nach dem Neville-Winther'schen Verfahren) einlaufen gelassen. Zu 10 kg Natriumnitrit sind 37 kg β-Naphtylaminsulfosäure erforderlich. Darauf setzt man so viel eines organisch sauren Salzes, am besten essigsaures Natron, hinzu, bis alle Salzsäure gebunden ist und die Lösung stark nach Essigsäure riecht, lässt so lange stehen, bis der anfänglich dunkelbraune Niederschlag rothbraun geworden ist, neutralisirt mit Alkali, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und trocknet ihn vorsichtig. Derselbe pflegt meist beim Trocknen zu schmelzen. Man erhält so ein rothbraunes Pulver, das sich in heissem Wasser sehr leicht löst, durch Alkalien nicht verändert, durch concentrirte Säure aber blau gefärbt wird und das rohe Baumwolle in alkalischem Bade prachtvoll bläulichroth, wie Saffranin, aber klarer färbt.

Je kohlenstoffreicher der zur Anwendung gelangte Aether ist, um so gelber färbt dieser Farbstoff. Es sind aber alle genannten Dianisidine verwendbar. An Stelle von β-Naphtylaminsulfosäure kann man unter denselben Bedingungen die α-Naphtylaminsulfosäuren verwenden. Man erhält dann Farbstoffe, welche Baumwolle ebenfalls schön blauroth färben, aber bedeutend säureempfindlicher als das oben beschriebene Product sind.

Die durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern mit α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin, α- und β-Oxynaphtoësäuren erhaltenen, in Wasser unlöslichen Farbstoffe lassen sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte sulfiren und dadurch wasserlöslich machen. Es genügt, 1 Thl. des trockenen Farbstoffes in 3 bis 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlung einzurühren und einige Zeit in der Kälte in einem geschlossenen Gefässe stehen zu lassen.

Ist die Sulfirung vollendet, so gewinnt man den Farbstoff in bekannter Weise.

d) Statt die durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf α- und β-Oxynaphtoësäuren gebildeten, in Wasser unlöslichen Farbstoffe durch Behandeln mit rauchender Säure wasserlöslich zu machen, kann

man auch so verfahren, dass man die Oxynaphtoësäuren zuvor durch Erhitzen derselben mit 2 bis 5 Thln. Schwefelsäure bis zu 150° C. sulfirt und auf die so gebildeten Sulfirungsproducte jene Tetrazoverbindungen der Dianisidine wie auf Naphtolsulfosäuren einwirken lässt. Auf diese Weise erhält man aus der sulfirten α-Oxynaphtoësäure violette, aus der sulfirten β-Oxynaphtoësäure schöne grünblaue Farbstoffe, die ebenfalls ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade färben.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der in der Beschreibung gekennzeichneten, in Wasser unlöslichen Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther, auf α- oder β-Naphtol, α- oder β-Naphtylamin, α- oder β-Oxynaphtoësäuren.
2. Ueberführung der unter 1. erwähnten wasserunlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure.
3. Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen gelben, rothen und blauen Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther, auf Phenole, Resorcin, Phenolcarbonsäuren, Resorcylsäuren, die Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtols mit Ausschluss der β-Naphtoldisulfosäure R, die Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins, die sulfirten α- und β-Oxynaphtoësäuren und die Substitutionsproducte dieser Körper.

Nr. 39029. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 3. Juli 1885.

Unsere Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass schwarzblaue Farbstoffe von werthvollen Eigenschaften erhalten werden, wenn Naphtolsulfosäuren mit denjenigen Diazoazonaphtalinsulfosäuren in Verbindung treten, welche durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Diazotiren dieser Amidoazonaphtalinsulfosäuren entstehen.

Die durch Sulfiren von Amidoazonaphtalin dargestellten Amidoazonaphtalinsulfosäuren lassen sich nicht mit gleichem Erfolge verwenden.

Die Reaction zur Darstellung der Amidoazonaphtalinsulfosäuren und deren Ueberführung in Diazoverbindung verläuft am glattesten bei Verwendung der Naphtylamindisulfosäuren, während die Monosulfosäuren schwer, zum Theil auch nur unvollständig reagiren.

Wir geben im Nachstehenden ein Beispiel von Arbeitsbedingungen, die zu guten Resultaten führen.

Beispiel I.

35 kg α- oder β-naphtylamindisulfosaures Natrium, in 300 Liter Wasser gelöst, werden mit 30 kg Salzsäure (21° B.) angesäuert und hierauf mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter Rühren versetzt. Man lässt dann die Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 500 Liter Wasser unter beständigem Rühren zufliessen. Das dunkelviolette Reactionsproduct scheidet sich sofort aus. Nach 12stündigem Stehen werden 12 kg Salzsäure und dann unter Kühlung wiederum 7 kg Natriumnitrit zugegeben. Die nach mehrstündigem Stehen fertig gebildete Diazoverbindung lässt man auf eine alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg naphtolmonosulfosaurem oder 36 kg naphtoldisulfosaurem Natrium einwirken. Der entstandene Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt.

Beispiel II.

25 kg β-naphtylamin-α-monosulfosaures Natrium werden wie in Beispiel I. diazotirt und mit α-Naphtylamin combinirt, das schwer lösliche Reactionsproduct abfiltrirt und in Natronlauge gelöst. In diese Lösung werden bei 30° C. zuerst 7 kg Nitrit und dann 30 kg Kochsalz gegeben. Die Farbstoffbildung geschieht, wie unter I. beschrieben.

Wird in diesen Beispielen als Naphtolsulfosäure die β- oder α-Naphtolmonosulfosäure Schäffer's oder eine der Sulfosäuren der Patente Nr. 26012 und Nr. 32291 angewendet, so erhält man bläulich nuancirte, bei Anwendung der β-Naphtol-β-disulfosäure (γ-Säure) oder einer der Säuren der Patente Nr. 18027 und Nr. 22038 röthlich nuancirte Farbstoffe.

Die Wahl der Naphtylaminsulfosäure hat, wie schon oben angedeutet, Einfluss auf den Verlauf der Reaction und eben solchen auf die Löslichkeit bezw. auf die Färbeeigenschaften des Productes. Die isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren (Witt, Ber. 19, 55), die β-Naphtylaminmonosulfosäuren der Patente Nr. 20760, 29084 und 22547, und die durch Reduction der Nitronaphtalinmonosulfosäuren erhaltenen Säuren liefern in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Producte. Die α-Naphtylamindisulfosäure, welche man durch Sulfiren von α-Naphtylamin- bezw. β-Naphtylaminmonosulfosäure erhält, die Trisulfosäure des Patentes Nr. 22545, die β-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 35019 oder diejenigen Säuren, welche durch Umsetzen der beiden β-Naphtoldisulfosäuren und der β-Naphtoltrisulfosäure mit Ammoniak entstehen, sowie schliesslich die aus der Nitronaphtalindisulfosäure gewonnenen Säuren führen zu Farbstoffen, die in verdünnter Schwefelsäure leichter löslich sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe durch Combination der α- und β-Naphtolmono- und -disulfo-

säuren mit Diazoderivaten derjenigen Körper, welche durch Einwirkung der Diazo-α- und β-Naphtalinmono-, di- und -trisulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen.

Nr. 39096. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder Tetrazoditolylsalz mit 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure etc. erhaltenen Zwischenproducte mit Aminen etc. combinirt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweites Zusatzpatent zu Nr. 28753. — Vom 29. August 1885.

In dem Patent Nr. 28753 ist angegeben, dass bei der Darstellung desjenigen Azofarbstoffes, welcher durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit Naphthionsäure entsteht und unter dem Namen „Congo“ in den Handel kommt, die Mischung der beiden Componenten längere Zeit, ca. 12 Stunden, stehen muss.

Diese Vorschrift beruht auf der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. naphthionsauren Natrons nicht sofort der Farbstoff „Congo“, sondern zunächst ein Zwischenproduct, gebildet aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphthionsäure entsteht, welches erst nach längerer Zeit auf das zweite Molecül Naphthionsäure reagirt. Analog wie die Naphthionsäure verhalten sich auch die anderen in dem Patent Nr. 28753 erwähnten Amine und Amidosäuren. Zunächst combinirt sich immer 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. eines Amins oder einer Amidosäure zu einem Zwischenproduct, welches sich dann mit einem zweiten Molecül eines Amins oder eines Phenols oder deren Sulfosäuren vereinigen lässt.

Insoweit, als zu dieser Combination dasselbe Amin oder dieselbe Amidosäure angewendet wird, ist das Verfahren bereits in dem Patent Nr. 28753 beschrieben, lässt man jedoch auf die aus den Tetrazodiphenylsalzen mit 1 Mol. Amin bezw. Amidosäure erzeugten Zwischenproducte 1 Mol. eines anderen Amins oder einer Amidosäure, eines Phenols oder einer Phenolsulfosäure einwirken, so erhält man „gemischte“ Azofarbstoffe. Dieselben sind sämmtlich dadurch charakterisirt, dass sie Baumwolle im alkalischen Bade färben.

In allen Fällen lassen sich die Tetrazodiphenylsalze durch Tetrazoditolylsalze ersetzen.

Beispiel I.

Farbstoff aus Benzidin, α-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtylaminsulfosäure.

9,2 kg Benzidin werden auf bekannte Weise in die salzsaure Tetrazoverbindung übergeführt. Die Lösung derselben in 1000 Liter Wasser lässt man in eine Lösung von 12,2 kg trockenem naphthion-

saurem Natron und 32 kg essigsaurem Natron in 900 Liter Wasser einlaufen. Dabei entsteht das oben erwähnte Zwischenproduct als brauner Niederschlag. Dasselbe ist in Alkalien unlöslich.

Lässt man auf dieses Zwischenproduct eine Lösung von 12,2 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron in 100 Liter Wasser einfliessen, und rührt die Mischung längere Zeit, so bildet sich ein Azofarbstoff, der in Alkalien löslich ist und ähnlich wie Congo, aber etwas gelber, färbt. Diese Reaction lässt sich auch insofern umkehren, als man zuerst das Tetrazodiphenyl mit der β-Naphtylaminsulfosäure combinirt und dann das dabei erhaltene Zwischenproduct auf α-Naphtylaminsulfosäure einwirken lässt.

Beispiel II.

Farbstoffe aus Benzidin, α-Naphtylaminsulfosäure und m-Sulfanilsäure.

Die β-Naphtylaminsulfosäure lässt sich in dem Beispiel I. (Verfahren 1) auch durch m-Sulfanilsäure ersetzen. In diesem Falle wendet man 9,75 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron an.

Beispiel III.

Farbstoff aus Benzidin, α-Naphtylaminsulfosäure und α-Naphtolsulfosäure.

Die oben erwähnten Zwischenproducte lassen sich auch mit Phenolen bezw. Naphtolen und deren Sulfosäuren zu neuen gemischten Azofarbstoffen vereinigen. Wird in dem Beispiel I. (Verfahren 1.) die angegebene Menge β-naphtylaminsulfosaures Natron durch 12,3 kg α-naphtolsulfosaures Natron ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle violett färbt.

Beispiel IV.

Farbstoff aus Diamidoditolyl, α-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtylaminsulfosäure.

Wird in dem Beispiel I. das Benzidin durch die entsprechende Menge Diamidoditolyl ersetzt, so entsteht ein dem Congo ganz nahestehender Farbstoff.

Patentansprüche:

1. Durch Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. Naphtylamin oder Naphtylaminmonosulfosäure zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.
2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des in I. genannten Zwischenproductes mit α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, Metasulfanilsäure und α-Naphtolmonosulfosäure.

Nr. 39381. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzyl.

Dr. Ludwig Friedrich Roser in Wiesbaden.

Vom 2. September 1882.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzyl.

Aus demselben werden Azofarbstoffe nach bekannten Methoden gewonnen, indem das durch Reduction entstehende Diamidodibenzyl oder dessen Substitutionsproducte entweder:

1. diazotirt und die Diazoverbindungen mit Aminen und Phenolen (Naphtolen) oder deren Sulfosäuren, oder
2. mit Diazoderivaten von Sulfosäuren combinirt werden.

Dinitrodibenzyl entsteht bei der Einwirkung einer alkalischen Zinnoxydullösung auf Paranitrobenzylchlorid; die Umsetzung findet nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + Sn(ONa)_2 + 4\,NaOH = \begin{matrix} CH_2 . C_6H_4 . NO_2 \\ | \\ CH_2 . C_6H_4 . NO_2 \end{matrix} + Sn(ONa)_4 + 2\,H_2O + 2\,NaCl$$

statt, und es werden dementsprechend die Mengenverhältnisse gewählt.

Man digerirt z. B. 1 kg Paranitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 1 kg Zinnchlorür in 5 kg concentrirter Natronlauge eine Stunde lang bei 80 bis 90° und filtrirt das Dinitrobenzyl ab, welches mit Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzyl durch Einwirkung einer alkalischen Zinnoxydullösung auf Paranitrobenzylchlorid.

Nr. 39756. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 22. Mai 1886.

Die Azofarbstoffe, welche man durch Combination von Paratetrazoverbindungen mit Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren oder Phenolcarbonsäuren erhalten kann, besitzen bekanntlich die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfasern zu färben.

Zur Darstellung derartiger Farbstoffe sind bisher die Paradiamine des Diphenyls, Ditolyls und Dixylyls und einige Derivate dieser Basen benutzt worden.

Wir haben gefunden, dass sich zu diesem Zweck auch das Diamidostilben und das Diamidofluoren eignen.

I. Darstellung des Diamidostilbens und Diamidofluorens.

a. Diamidostilben.

Als Ausgangsmaterial zur Bereitung des Diamidostilbens dient das p-Nitrobenzylchlorid.

Den Beobachtungen von Strakosch (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, VI, 328) zufolge vereinigen sich beim Eintragen von Aetzkali in eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid 2 Mol. dieses Körpers zu p-Dinitrostilben unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorkalium.

Durch Reduction dieses Nitrokörpers, z. B. mit Zinn und Salzsäure, entsteht das Diamidostilben, welches in Nadeln oder Blättchen krystallisirt, die bei 226 bis 227° schmelzen. Das Chlorhydrat und das Sulfat der Base sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

b. Diamidofluoren.

Das Diamidofluoren wird nach der Vorschrift von G. Schultz (Liebig's Annalen 203, 100) bereitet. Durch fractionirte Destillation und Krystallisation der von ca. 290 bis 330° siedenden Antheile des Steinkohlentheers wird das Fluoren: $C_{13}H_{10}$, von den anderen in dieser Fraction enthaltenen Kohlenwasserstoffen getrennt. Wird dasselbe mit starker Salpetersäure behandelt, so geht es in Dinitrofluoren über, welches durch Reduction das bei 157° schmelzende Diamidofluoren liefert.

II. Darstellung von Farbstoffen aus Diamidostilben und Diamidofluoren.

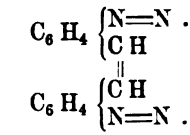
Die Darstellung der Farbstoffe aus den beiden Diamidoverbindungen findet in der Weise statt, dass man zunächst die betreffende Base vermittelst salpetriger Säure in die entsprechende Tetrazoverbindung überführt und die letztere sodann mit einem Amin, einem Phenol oder einer Sulfosäure oder Carbonsäure eines Amins oder Phenols combinirt. Die Reaction verläuft dabei stets in der Weise, dass die Tetrazoverbindung zunächst mit einem Molecül des betreffenden Amins oder Phenols sich zu einem Zwischenproduct vereinigt, welches dann auf ein zweites Molecül einwirkt. Diese Eigenschaft kann daher benutzt werden, um zwei verschiedene Molecüle Amin oder Phenol mit einem Molecül Tetrazoverbindung zu sogenannten gemischten Azofarbstoffen zu combiniren.

Beispiele:

Als Beispiele für das soeben beschriebene Verfahren führen wir folgende Combinationen der Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens mit Aminen und Phenolen an.

1. Farbstoff aus Diamidostilben und α-Naphtolmonosulfosäure.

28,3 kg salzsaures Diamidostilben werden in 5000 Liter Wasser gelöst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung:



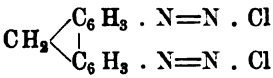
umgewandelt. Letztere lässt man sodann in eine alkalische Lösung von 49,2 kg α-naphtolmonosulfosauren Natrons in 5000 Liter Wasser unter gutem Umrühren einfliessen.

Nach eintägigem Stehen wird das Gemisch zum Kochen gebracht. der Farbstoff ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle im Seifenbade direct blauviolett.

2. Farbstoff aus Diamidofluoren und α-Naphtolsulfosäure.

Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn man die im Beispiel 1. angegebene Menge salzsauren Diamidostilbens durch 26,9 kg salzsaures Diamidofluoren ersetzt. Bei der Darstellung des Tetrazofluorenchlorids verfährt man wie folgt:

19,6 kg Diamidofluoren werden unter Zusatz von 50 kg Salzsäure von 20° B. in 2000 Liter Wasser gelöst und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung:



übergeführt.

3. Farbstoffe aus Diamidostilben oder Diamidofluoren und β-Naphtoldisulfosäure R.

Lässt man die Tetrazoverbindungen des Stilbens oder Fluorens, deren Darstellung in den Beispielen 1. und 2. beschrieben wurde, auf eine alkalische Lösung von 69,6 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) einwirken, so entstehen blaue Farbstoffe, welche von Baumwolle in alkalischem Bade aufgenommen werden.

4. Farbstoffe aus Diamidostilben oder Diamidofluoren und β-Oxynaphtoësulfosäuren.

Ebenfalls blaue Farbstoffe werden erhalten, wenn man in dem Beispiel 3. die β-Naphtoldisulfosäure R durch die Mono- oder Disulfo-

säure der β-Oxynaphtoësäure ersetzt. Diese Sulfosäuren entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Oxynaphtoësäure.

Bei der Darstellung der Farbstoffe werden ebenso wie in den oben angeführten Beispielen stets 2 Mol. der Sulfosäuren der Oxynaphtoësäure auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung zur Anwendung gebracht.

5. Farbstoffe aus Diamidostilben oder Diamidofluoren und Salicylsäure.

Gelbe Farbstoffe, welche die Baumwolle direct im Seifenbade färben, werden gewonnen, wenn man 1 Mol. Tetrazostilben oder 1 Mol. Tetrazofluoren auf eine alkalische Lösung von 2 Mol. Salicylsäure reagiren lässt. Bei der Darstellung der Tetrazoverbindungen verfährt man, wie es in Beispiel 1. und 2. angegeben wurde. Bei der Anwendung von 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben oder 26,9 kg salzsaurem Diamidofluoren sind 27,6 kg Salicylsäure nothwendig.

6. Farbstoffe aus Diamidofluoren und α-Naphtylaminsulfosäure.

Zur Darstellung der Tetrazoverbindung bedient man sich der im Beispiel 2. angegebenen Methode.

Die so erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung lässt man sodann in eine alkalische Lösung von 63,4 kg krystallisirtem α-naphtylaminsulfosaurem Natron in 1000 Liter Wasser langsam einlaufen. Nach etwa 12stündigem Stehen werden weitere 2000 Liter Wasser hinzugefügt, aufgekocht, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle im kochenden Seifenbade direct roth.

7. Gemischte Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidostilben, 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure.

Lässt man die, wie oben angegeben, aus 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben erhaltene Tetrazoverbindung (1 Mol.) zunächst auf die Lösung von 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium einwirken, so scheidet sich ein roth gefärbter Niederschlag ab, welcher durch Combination gleicher Molecüle des Tetrazostilbens und β-Naphtoldisulfosäure entsteht. Dieser Körper besitzt eine freie Diazogruppe, in Folge deren er befähigt ist, auf ein zweites Molecül eines Phenols oder Amins einzuwirken. Trägt man ihn in eine alkalische Lösung von 24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron ein, so bildet sich allmälig bei längerem Stehen, schneller beim Schütteln oder sofort beim Erwärmen, ein Farbstoff, welcher Baumwolle in kochendem Seifenbade blauviolett färbt. In Bezug auf die Nuance und Löslichkeit steht er zwischen dem aus Diamidostilben und α-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen Farbstoff.

Die angegebene Menge salzsauren Diamidostilbens in diesem Beispiele kann auch durch die äquivalente Menge salzsauren Diamidofluorens, d. i. durch 26,9 kg des letzteren Salzes, ersetzt werden.

8. Gemischte Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidostilben (bezw. 1 Mol. Diamidofluoren), β-Naphtoldisulfosäure R und Phenol, Kresol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure G oder β-Naphtoltrisulfosäure.

Wie aus der Einleitung und dem Beispiel 7. hervorgeht, liefert das Tetrazostilben (bezw. Tetrazofluoren) mit der Naphtoldisulfosäure R ein Zwischenproduct, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit 1 Mol. eines Phenols (im Beispiel 7. α-Naphtolmonosulfosäure) zu einem Azofarbstoff zu combiniren. Man kann daher die im Beispiel 7. angeführte Menge von 24,6 kg α-naphtolsaurem Natron durch die äquivalente Menge anderer Phenole ersetzen, ohne dass in den übrigen Theilen des Verfahrens eine Aenderung eintritt. Man verwendet zu diesem Zwecke 9,4 kg Phenol, 10,8 kg Kresol, 11 kg Resorcin, 14,4 kg α-Naphtol, 14,4 kg β-Naphtol, 24,6 kg β-naphtolmonosulfosaures Natron, 34,8 kg β-naphtoldisulfosaures Natron G oder 45 kg β-naphtoltrisulfosaures Natron.

In allen Fällen werden blauviolette Farbstoffe erhalten.

9. Farbstoffe aus 1 Mol. Diamidostilben (bezw. 1 Mol. Diamidofluoren), β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Sulfanilsäure oder Naphtylaminsulfosäure.

Ebenfalls blauviolette Farbstoffe entstehen, wenn das in den Beispielen 7. und 8. erwähnte Zwischenproduct aus Tetrazostilben bezw. Tetrazofluoren mit 1 Mol. einer der oben genannten Basen oder deren Sulfosäuren combinirt wird.

Je nach der Natur des zweiten Componenten wendet man als die Combination bewirkendes Reagens Salzsäure, Alkali oder essigsaures Natron an. Die Verhältnisszahlen für den im Beispiel 7. benutzten Ansatz sind für die zweite Combination:

9,7 kg Anilin,	14,9 kg Diäthylanilin,
10,7 „ Toluidin,	17,3 „ Sulfanilsäure,
12,1 „ Xylidin,	18,7 „ Toluidinsulfosäure,
14,3 „ α-Naphtylamin,	20,1 „ Xylidinsulfosäure,
14,3 „ β-Naphtylamin,	22,3 „ Naphtylaminsulfosäure.
12,1 „ Dimethylanilin,	

Die Darstellung der in den Beispielen 7., 8. und 9. erwähnten Farbstoffe kann natürlich auch in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden. Ferner kann die β-Naphtoldisulfosäure R durch jeden der in zweiter Linie angeführten Componenten ersetzt werden.

UNIV... OF CALIF...

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche Baumwolle direct im Seifenbade färben, darin bestehend, dass man 1 Mol. der p-Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen eines Amins oder Phenols oder einer Sulfosäure oder Carbonsäure von Aminen oder Phenolen combinirt. Unter Aminen sind verstanden: Anilin, Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin; unter Phenolen sind verstanden: Carbolsäure, Kresol, Resorcin, α-Naphtol und β-Naphtol. Unter Amidosulfosäuren sind verstanden: Sulfanilsäure, Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Naphtylaminsulfosäure. Unter Phenolsulfosäuren sind verstanden: α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoltrisulfosäure. Unter Phenolcarbonsäuren sind verstanden: Salicylsäure, Oxynaphtoësäuren, Oxynaphtoësulfosäuren.

Nr. 39954. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung des α-Naphtylendiamins.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 9. November 1886.

Die bisher nur bei den Azofarbstoffderivaten des Benzidins und seiner Homologen beobachtete Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben, findet sich nach unseren Untersuchungen ebenfalls in der Farbstoffgruppe vor, welche sich in ähnlicher Weise aus dem α-Naphtylendiamin (dem Reductionsproduct des α-Dinitronaphtalins vom Schmelzpunkt 216°) ableitet.

Die Producte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf α-Naphtylendiamin sind im Gegensatze zu denen der β-Verbindung (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, VII, S. 306 bis 319) bisher nicht erforscht worden. Verfährt man, wie nachstehend angegeben, so erhält man an Stelle der von de Aguiar beobachteten blauvioletten oder braunschwarzen Körper einen völlig glatten Diazotirungsverlauf. Die entstandene Tetrazoverbindung wirkt nach längerem Stehen auf je 2 Mol. der nachstehenden Amine und Phenole unter Bildung von Azofarbstoffen ein, welche zum grossen Theil durch die Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit ihrer Natronsalze, sowie durch die Beständigkeit der mit ihnen erzielten Färbungen gegen verdünnte Essigsäure und Luft ausgezeichnet sind.

Im Nachstehenden benennen und charakterisiren wir die Farbstoffcombinationen, welche uns bisher praktische Resultate geliefert haben:

1. Naphthionsäure. Der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung, färbt im alkalischen Bade roth. Die Färbung ist seifenbeständig und ändert sich an der Luft nicht. Im Gegensatze hierzu erhält man mittelst der Cléve'schen α-

Naphtylaminsulfosäure gleichfalls einen rothen Farbstoff, der jedoch an der Luft weniger beständig ist.

2. α-Naphtolmonosulfosäure (der Naphthionsäure entsprechend). Der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung, färbt im alkalischen Bade violett, ist seifen- und luftbeständig und ändert sich nicht mit verdünnter Essigsäure.

Die aus der Cléve'schen α-Naphtylaminsulfosäure dargestellte α-Naphtolmonosulfosäure liefert gleichfalls einen violetten Farbstoff, der sich durch seine Leichtlöslichkeit von dem obigen unterscheidet, im übrigen aber sich ähnlich verhält.

3. β-Naphtylaminsulfosäure (der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure entsprechend). Schwer löslicher Farbstoff, krystallisirt beim Erkalten auch aus sehr verdünnten, schwach alkalischen Lösungen. Färbt im alkalischen Bade roth. Die Färbung ist beständig gegen Seife wie gegen Essigsäure; sie ändert sich an der Luft nicht.

4. β-Naphtylaminsulfosäure (aus der in Alkohol leicht löslichen Fraction der nach unserem Patente Nr. 20750 darstellbaren Natronsalze). Schwer löslicher, gut krystallisirender Farbstoff, färbt im alkalischen Bade roth. Die Färbungen sind beständig gegen Seife und Essigsäure und ändern sich auch an der Luft nicht.

5. β-Naphtylaminsulfosäure (aus der in Alkohol schwer löslichen Fraction der nach unserem Verfahren [D. R.-P. Nr. 20760] darstellbaren Natronsalze). Röthlich gelber Farbstoff.

6. β-Naphtol-α-monosulfosäure. Krystallinischer Farbstoff, färbt in alkalischem Bade violett, nach dem Spülen blauviolett, wenig veränderlich durch Essigsäure.

7. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer). Von dem Vorstehenden durch seine Leichtlöslichkeit unterschieden, färbt rothviolett.

8. Salicylsäure. Leicht löslicher gelber Farbstoff.

Die specielle Farbstoffdarstellung erläutern wir an nachstehendem Beispiel:

23 kg salzsaures α-Naphtylendiamin werden mit 125 kg Salzsäure von 35 Proc., 250 kg Wasser und 250 kg Eis fein vertheilt und mit 14 kg Natriumnitrit, das in der dreifachen Menge Wasser gelöst ist, diazotirt.

Durch Anwendung der, wie ersichtlich, ausserordentlich stark sauren Lösung erzielen wir in diesem Falle den vorstehend erwähnten glatten Diazotirungsverlauf. Die entstandene röthlichgelbe klare Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 70 kg naphthionsaurem Natron und 200 kg essigsaurem Natron in 3000 kg Wasser eingetragen. Es erfolgt sogleich Ausscheidung eines rothen Niederschlages. Man rührt so lange, bis eine mit Soda alkalisch gemachte Probe beim Aufwärmen keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt und beim Färben auf Baumwolle in dieser alkalischen Lösung ein reiner Farbenton erzielt wird, was erst nach mehreren Tagen der Fall ist.

Die mit Soda übersättigte Masse wird hierauf aufgekocht und zur Krystallisation abgekühlt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Farbstoff wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben, rothen und violetten Azofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung des α-Naphtylendiamins (entsprechend dem α-Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 216° C.) mit je 2 Mol. der Monosulfosäuren von α- und β-Naphtylamin, α-Naphtol und β-Naphtol oder der Salicylsäure.

Nr. 39958. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Diazoverbindungen von Diamidodiphenylketon, dessen Hydrat und dessen Sulfosäuren.

H. Wichelhaus in Berlin.

Vom 6. Juli 1886.

Das von mir vor Kurzem beschriebene Diamidodiphenylketon, $CO(C_6H_4NH_2)_2$, eignet sich zur Herstellung von Farbstoffen, wie im Folgenden näher angegeben wird.

Man gewinnt das Amidoketon aus den unter dem Namen Fuchsin bekannten Salzen des Pararosanilins und Rosanilins durch blosses Kochen mit Salzsäure. Wenn man diesen Process unter Ersatz der verdampfenden Salzsäure am Rückflusskühler einige Tage lang fortgesetzt hat, sind aus 100 Thln. Fuchsin etwa 30 Thle. Amidoketon neben entsprechenden Mengen Anilin bezw. Toluidin gebildet. Der Rest des Fuchsins ist noch unverändert und wird zweckmässig von den Spaltungsproducten befreit, um wieder für sich mit Salzsäure angesetzt zu werden.

Zur Aussonderung des Amidoketons aus dem entstandenen Gemenge empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Man macht die Lösung alkalisch, bläst das Anilin bezw. Toluidin mittelst Dampf ab und löst die rückständigen Basen in verdünnter Schwefelsäure, indem man darauf achtet, dass die Lösung vollkommen neutral wird. Beim Eindampfen derselben zeigt dann die Entstehung einer Krystallhaut den Zustand an, bei welchem das Sulfat des Amidoketons auskrystallisirt, während dasjenige des Pararosanilins bezw. Rosanilins in Lösung bleibt.

Zur Herstellung von Farbstoffen kann man nun 1. das Amidoketon selbst benutzen und zwar, indem man durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Chlorid dieser Base unter Abkühlung die Tetrazoverbindung bildet und diese alsbald mit Phenolen oder Basen bezw. deren Sulfosäuren zusammenbringt.

Die Vereinigung führt, wenn man z. B. Resorcin verwendet und nachher mit Chlornatrium aussalzt, zu einem Farbstoff der Formel

$$CO \cdot (C_6H_4N_2)_2 \cdot [C_6H_3(ONa)_2]_2.$$

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle aus neutraler wässeriger Lösung intensiv gelb.

Ebenso entsteht durch Vereinigung der Tetrazoverbindung des Amidoketons mit dem Natriumsalze der Naphthionsäure ein Farbstoff der Formel

$$CO \cdot (C_6H_4N_2)_2[C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na]_2,$$

welcher ungebeizte Baumwolle aus wässeriger Lösung roth färbt.

Ferner lassen sich Phenol und dessen Homologe, Dimethylanilin, andere Phenole und aromatische Basen, sowie die Sulfosäuren dieser Körper mit der erwähnten Tetrazoverbindung zu Farbstoffen vereinigen, wenn man sie in Lösung zusammenbringt und nachher aussalzt.

An Stelle des Amidoketons kann man nun 2. dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren mit ähnlichem Erfolge benutzen.

Das Hydrol $CH[OH(C_6H_4NH_2)]_2$ wird erhalten, wenn man das Amidoketon in verdünnter überschüssiger Salzsäure löst, dann eine dem Amidoketon gleiche Menge Zinkstaub in die Lösung einträgt und nach stattgehabter Reduction mittelst überschüssigen Alkalis ausfällt.

Sulfosäuren werden dargestellt, indem man das Amidoketon mit rauchender Schwefelsäure auf 170 bis 200° erhitzt. Dieselben werden dann in Kalisalze übergeführt und als solche durch Krystallisation gereinigt, wobei auf Trennung von Isomeren nicht Rücksicht genommen wird.

Das Hydrol und die Sulfosäuren gehen durch die bei dem Amidoketon beschriebenen Processe der Bildung von Tetrazoverbindung und Vereinigung mit Phenolen u. s. w. in Farbstoffe über, welche zum Theil ein den aus dem Amidoketon hergestellten ähnliches, zum Theil aber ein merklich anderes Verhalten zeigen.

Die Tetrazoverbindung aus Hydrol verbindet sich z. B. mit α-Naphtol zu einem Farbstoff der Formel

$$CH(OH) \cdot (C_6H_4N)_2(NC_{10}H_6ONa)_2.$$

Derselbe färbt Baumwolle aus neutraler wässeriger Lösung, und zwar braunroth.

Die Tetrazoverbindung, welche aus Sulfosäuren hergestellt wurde, vereinigt sich z. B. mit Naphtylamin zu einem Farbstoff, welcher Seide, sowie Wolle aus neutraler wässeriger Lösung färbt, und zwar ponceau.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus dem in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1886, S. 110 beschriebenen Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren, darin bestehend, dass die genannten Substanzen in Form von Tetrazoverbindungen mit Phenol, mit Dimethylanilin oder Naphtylamin, mit Resorcin oder Xylidin bezw. mit den Sulfosäuren dieser Körper vereinigt werden, wobei die anzuwendenden Mengen durch die Moleculargewichte der Componenten bestimmt werden.

Nr. 40247. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung neuer gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zu Nr. 38802. — Vom 9. Februar 1886.

Wie im Hauptpatent beschrieben worden ist, erhält man eine grosse Zahl neuer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Phenole, Naphtole, Amine, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren, wobei man stets 1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. oder auf überschüssige Phenole etc. einwirken lässt.

Wir haben nun gefunden, dass sich durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. eines Phenols oder einer Phenolsulfosäure, eines Amins oder einer Aminsulfosäure Körper bilden, welche an sich noch keine färbenden Eigenschaften besitzen, bei der weiteren Einwirkung auf Phenole, Amine, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren aber Farbstoffe zu bilden vermögen.

Lässt man so nach einander zweimal dasselbe Phenol oder dieselbe Phenolsulfosäure, dasselbe Amin oder dieselbe Aminsulfosäure auf das diazotirte „Dianisidin" einwirken, so erhält man jene im Hauptpatente beschriebenen Farbstoffe; wendet man aber bei der zweiten Einwirkung ein anderes Phenol, Amin etc. an, so entstehen neue Farbstoffe, welche, wie die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe, die Eigenschaft zeigen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade zu färben.

Die Zahl der hierdurch ermöglichten Combinationen ist natürlich eine sehr grosse; diese sind alle insofern von grossem Werthe, als sich dadurch Farbstoffe ergeben, welche, wie die im Hauptpatent beschriebenen Producte, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und den mannigfaltigsten Nuancewechsel (von Gelb durch Orange zu Roth, durch Braun zu Violett und Blau) zeigen.

Es würde eine unnöthige Wiederholung sein, wollten wir die Herstellung aller als technisch wichtig erkannten Farbstoffe hier einzeln beschreiben, und wir beschränken uns daher darauf, die typischen Reactionen an Beispielen zu erläutern und zum Schluss diejenigen Substanzen aufzuzählen, welche ähnliche Resultate ergeben.

I. Farbstoff aus Dianisidin, α-Naphtylaminsulfosäure und α-Naphtylamin.

Den Diamidodiphenoläther führt man in der im Hauptpatent beschriebenen Weise in seine Tetrazoverbindung über und lässt diese dann langsam in eine Lösung von essigsaurem Natron laufen, welche die für 1 Mol. genau berechnete Menge von α-Naphtylaminsulfosäure enthält.

Hat man z. B. zum Diazotiren der Dianisidinlösung 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind 16 kg Naphthionsäure und 32 kg essigsaures Natron erforderlich. Nach kurzem Stehen bildet sich ein brauner Niederschlag, der jenes oben erwähnte Zwischenproduct darstellt. Fügt man nun zu dieser ersten Verbindung eine wässerige Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin hinzu, lässt dann unter häufigem Umrühren ca. 24 Stunden stehen und neutralisirt mit einem Alkali, so erhält man einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem Wasser schwer löslichen Farbstoff, der Baumwolle tief bläulichroth färbt.

An Stelle von α-Naphtylaminsulfosäure lässt sich mit demselben Effect β-Naphtylaminsulfosäure, an Stelle von α-Naphtylamin β-Naphtylamin oder β-Naphtylaminsulfosäure verwenden.

II. Farbstoff aus Dianisidin, α-Naphtol und α-Naphtolsulfosäure.

Einen grünblauen, gut ziehenden Farbstoff erhält man durch Einwirkung des durch Combination von Tetrazodiphenolätherlösung auf die für 1 Mol. berechnete Menge α-Naphtol in essigsaurer Lösung gebildeten Zwischenproductes auf Naphtolsulfosäure.

Auf 10 kg verbrauchtes Natriumnitrit sind 10 kg β-Naphtol, 20 kg essigsaures Natron und 18 kg α-naphtolmonosulfosaures Natron erforderlich. Statt α-Naphtol lässt sich mit geringem Wechsel der Löslichkeit und Nuance β-Naphtol oder β-Naphtolsulfosäure, statt α-Naphtolsulfosäure auch β-Naphtolsulfosäure verwenden.

III. Farbstoffe aus Dianisidin, Sulfanilsäure und Salicylsäure.

Röthlichgelbe Farbstoffe, die in ihren Eigenschaften denen ähnlich sind, welche man durch Einwirkung von 1 Mol. Dianisidin auf 2 Mol. Salicylsäure erhält, lassen sich durch successive Einwirkung von Sulfanilsäure und Salicylsäure auf die Tetrazodiphenoläther erhalten, wobei man die Sulfanilsäure in organisch saurer, z. B. essigsaurer Lösung, die Salicylsäure in alkalischer Lösung anwendet.

Hat man zum Diazotiren 10 kg Natriumnitrit verbraucht, so sind dazu 12,4 kg Sulfanilsäure und 10 kg Salicylsäure erforderlich. Doch kann man auch in umgekehrter Weise verfahren nnd zuerst Salicylsäure und dann Sulfanilsäure zur Einwirkung gelangen lassen. Auch hier bewirkt ein Ersatz der Salicylsäure durch andere Oxybenzoësäuren, der Sulfanilsäure durch die entsprechenden homologen Substanzen, wie Toluidinsulfosäure oder Xylidinsulfosäure etc., nur geringe Aenderung.

IV. Farbstoff aus Dianisidin, β-Naphtylaminsulfosäure und α-Naphtolsulfosäure.

Ersetzt man unter denselben Bedingungen die im Beispiel I. angeführte α-Naphtylaminsulfosäure durch β-Naphtylaminsulfosäure und

lässt das gebildete neue Zwischenproduct auf eine durch Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von α-Naphtolsulfosäure einwirken, so erhält man einen neuen röthlichblauen Farbstoff.

Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure durch α- oder β-Naphtol oder eine der bekannten β-Naphtolsulfosäuren, so wird dadurch die Löslichkeit und die Nuance des Farbstoffes geändert.

Nachdem durch diese Beispiele die Mannigfaltigkeit der hierdurch ermöglichten Reactionen erwiesen ist, geben wir eine Zusammenstellung der zur Anwendung fähigen Körper.

1. Phenole: Phenol, Kresol, Resorcin, α- und β-Naphtol und die Aether dieser Verbindungen.
2. Phenolsulfosäuren: Phenol- und Kresolsulfosäuren, α- und β-Naphtolmono- und -disulfosäuren.
3. Phenolcarbonsäuren: Oxybenzoësäuren (Salicylsäure), Resorcylsäuren und α- und β-Oxynaphtoësäure.
4. Amine: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, α- und β-Naphtylamin und die Mono- und Dialkylderivate dieser Körper.
5. Amidosulfosäuren: Anilin-, Toluidin-, Xylidin-, Cumidin-, α- und β-Naphtylaminmono- und -disulfosäuren.
6. Amidocarbonsäuren: Amidobenzoësäuren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung des aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther (wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther) mit 1 Mol. Phenol, Kresol, Dioxyphenole, α- oder β-Naphtol, Dioxynaphtaline, Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Xylylendiamin, α- oder β-Naphtylamin oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproductes auf 1 Mol. eines anderen der oben genannten Phenole, Amine oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Nr. 40571. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure und von Farbstoffen aus derselben.

Schoellkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo (Staat New-York, U. S. A.).

Vom 23. December 1885.

A. Als Ausgangspunkt dient die α-Naphtalinmonosulfosäure. Wird letztere Säure nitrirt, so entstehen zwei Mononitrosulfosäuren, welche, nach bekannter Methode reducirt, zwei neue Naphtylaminsulfosäuren geben. Durch ungleiche Löslichkeit ihrer Salze sind sie leicht von einander zu trennen. Zum Unterschied von einander sollen die Säuren verschieden bezeichnet werden. Die, welche ein leicht lösliches Natriumsalz bildet, soll mit „Naphtylaminsulfosäure L“, und die, welche ein

schwer lösliches Natriumsalz bildet, mit „Naphtylaminsulfosäure S“ bezeichnet werden.

Diazotirt man die Naphtylaminsulfosäure S und kocht dann die Diazoverbindung mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, so erhält man eine neue Oxysäure (Naphtolmonosulfosäure). Diese neue Naphtolmonosulfosäure soll mit „Naphtolmonosulfosäure S“ bezeichnet werden und dient zur Darstellung der neuen, in diesem Patent beschriebenen Naphtoldisulfosäure.

Darstellung, erster Weg, aus Naphtolmonosulfosäure S.

100 kg der erwähnten Naphtolmonosulfosäure S werden in 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure (66° B.) langsam eingetragen und im Wasserbade so lange erwärmt, bis alles in Disulfosäure übergegangen ist, was an vollständiger Löslichkeit der Masse in Wasser zu sehen ist. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird die Schmelze in Wasser gegossen und später auf übliche Weise das Natronsalz gebildet, welches dann zur Farbstoffbildung verwendet werden kann. Statt, wie vorgeschrieben, kann die Schwefelsäure in allen den Formen und Verbindungen, in welchen sie bekannter Weise Sulfosäuren bildet, zur Darstellung unserer neuen Naphtoldisulfosäure angewendet werden. Auch die warme Sulfurirung ist nicht erforderlich, da dieselbe auch ohne Erwärmung nur bei längerer Zeitdauer in gleicher Weise verläuft.

Darstellung, zweiter Weg, aus Naphtylaminsulfosäure S.

Statt die Naphtylaminsulfosäure S zuerst in Naphtolmonosulfosäure S überzuführen und aus dieser dann die neue Naphtoldisulfosäure darzustellen, wird die Naphtylaminsulfosäure S mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure behandelt, und man bekommt eine Naphtylamindisulfosäure, welche, wie die Naphtylaminmonosulfosäure S, leicht in die entstehende Oxysäure (unsere neue Naphtoldisulfosäure) überzuführen ist.

100 kg Naphtylaminsulfosäure S werden langsam in 300 kg rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt bei Vermeidung von Erwärmung eingetragen. Dann wird im Wasserbade erhitzt, bis eine Probe vollständig im Wasser löslich ist und auf Alkalizusatz grüne Fluorescenz zeigt. Die fertige Schmelze wird in Wasser gegossen, mit Kalk neutralisirt und in bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres Salz krystallisirt aus concentrirter Lösung aus und wird gepresst und getrocknet. 50 kg dieses trockenen Natriumsalzes werden in ca. 500 Liter Wasser gelöst und mit 22 kg Schwefelsäure zu 66° B. versetzt. Nachdem bis ca. 5° C. abgekühlt ist, lässt man 10 kg Nitrit (auf das 10fache verdünnt) langsam einlaufen. Nach einigen Stunden lässt man die erhaltene Diazoverbindung in angesäuertes kochendes Wasser einlaufen.

Die gebildete Oxysäure wird mit Kalk neutralisirt und nach bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres kry-

stallisirt aus concentrirter Lösung und wird dann gepresst und getrocknet.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene neue Naphtoldisulfosäure giebt werthvolle und theilweise prachtvolle rothe Farbstoffe, wenn man sie mit folgenden Körpern combinirt:

mit Anilin,
„ Toluidin,
„ Xylidin
und deren Homologen } sowie den Sulfosäuren dieser Körper

mit α-Naphtylamin,
„ β-Naphtylamin, } und deren Sulfosäuren

mit Amidoazobenzol,
„ dessen Homologen, } und den Sulfosäuren dieser Körper.

B. 100 kg des Natriumsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure werden in 200 Liter Wasser gelöst und in diese concentrirte Lösung lässt man langsam 65 kg Salpetersäure von ca. 40° B. einlaufen. Dieses Gemisch wird auf 60 bis 70° C. erwärmt, worauf sich nach einiger Zeit der gebildete gelbe Farbstoff (Brillantgelb genannt) in Krystallen abscheidet; das Ganze wird mit Wasser verdünnt und mit Potasche neutralisirt. Das schwer lösliche Kaliumsalz fällt nach kurzer Zeit aus. Der Farbstoff wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Statt die Nitrirung in wässeriger Lösung vorzunehmen, wendet man die erhaltene Naphtoldisulfosäure als Schmelze an, wie sie bei Ueberführung der Monosulfosäure in die Disulfosäure erhalten wird. Die Nitrirung verläuft hier wie in wässeriger Lösung.

Ist der Farbstoff gebildet und ausgefällt, so wird er durch Filtriren und Abpressen von der Schwefelsäure befreit, dann in Potasche gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure S, darin bestehend, dass Naphtalin-α-monosulfosäure nitrirt, die Nitrosäure reducirt und von den zwei entstandenen Amidonaphtalin-α-monosulfosäuren diejenige, deren Natriumsalz schwer löslich ist (Säure S), entweder diazotirt, dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Naphtol-α-monosulfosäure übergeführt und weiter sulfurirt wird, oder indem die Säure S sulfurirt, dann diazotirt und in Naphtoldisulfosäure übergeführt wird.
2. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe durch Combination der Naphtoldisulfosäure S mit den Diazoverbindungen von Anilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin und Amidoazobenzol.
3. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Naphtoldisulfosäure S.

Nr. 40575. Cl. 22. Neuerung an dem durch D. R.-P. 38735 geschützten Verfahren zur Darstellung einer neuen Amidosulfosäure und der Azofarbstoffe aus derselben.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).

Zusatzpatent zu Nr. 38735. — Vom 14. December 1886.

Statt der im Hauptpatent angegebenen Methode, die Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandlung mit Natronlauge und darauf folgende Reduction mit Zinkstaub in eine condensirte Amidosulfosäure zu verwandeln, kann man die beiden genannten Agentien auch gleichzeitig einwirken lassen.

Es entsteht alsdann bei Gegenwart einer genügenden Menge Natronlauge oder Kalilauge in der Wärme ebenfalls das im Hauptpatente genannte rothe Condensationsproduct, welches durch den vorhandenen, am besten übrigens successive zugesetzten Zinkstaub zu der Amidosulfosäure reducirt wird.

Um also nach dieser Methode die neue Amidosulfosäure zu erhalten, ist es nur nöthig, aber auch unerlässlich, so lange mit Zinkstaub und Natronlauge zu kochen, bis die erst intensiv gelbroth gewordene Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat. Hierauf wird filtrirt und aus dem Filtrat die neue Amidosulfosäure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden.

Die Hydrazinverbindung der Amidosäure liefert beim Kochen mit Kupfersulfat eine neue Sulfosäure, aus welcher sich durch Destillation mit Natron oder Kalk Stilben erhalten lässt. Folglich ist die Amidosulfosäure der Patentschrift Nr. 38735 Diamidostilbendisulfosäure.

Im Anschluss hieran geben wir einige Beispiele zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus der Tetrazostilbendisulfosäure.

1. Gemischter Azofarbstoff aus Phenol und α-Naphtol.

20 kg des Natronsalzes der neuen Amidosäure werden mit 7 kg Nitrit und 25 kg Salzsäure diazotirt.

Den so erhaltenen Tetrazokörper giebt man zu einer wässerigen Lösung von 9,5 kg Phenol, 4 kg Aetznatron und 20 kg Natriumacetat; nach längerem Stehen fügt man eine alkalische Lösung von 15 kg α-Naphtol zu, rührt einige Zeit gut um und salzt dann den gebildeten Farbstoff aus.

2. Gemischter Farbstoff aus β-Naphtylamin und β-Naphtylaminsulfosäure.

20 kg des Natronsalzes der Amidosulfosäure werden wie oben diazotirt. Den Tetrazokörper giebt man zu einer Lösung von 25 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron und 20 kg Natriumacetat.

Nach längerem Stehen fügt man 15 kg β-Naphtylamin in möglichst feiner wässeriger Suspension zu, macht nach einiger Zeit alkalisch und salzt den erhaltenen Farbstoff aus.

Patentansprüche:

1. Aenderung des durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 38735 geschützten Verfahrens dahin, dass Paranitrotoluolsulfosäure mit Kali- oder Natronlauge unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Zinkstaub gekocht wird und allmälig weitere Mengen Zinkstaub bis zur Entfärbung der Flüssigkeit hinzugefügt werden.
2. Die Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung der Amidosulfosäure, indem man 1 Mol. derselben zunächst auf 1 Mol. der in Patentanspruch 2. der Patentschrift Nr. 38735 genannten Amine oder Phenole einwirken lässt und nach einiger Zeit ein zweites Molecül eines der erwähnten Amine oder Phenole hinzufügt.

Nr. 40740. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die Baumwolle direct im Seifenbade rothviolett bis blau färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 2. December 1886.

Wir haben gefunden, dass das von Nietzki Ber. 17, 245 beschriebene Diamidoazobenzol sich mit der berechneten Menge (2 Mol.) Natriumnitrit in eine Tetrazoverbindung überführen lässt, welche sich mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtolsulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Azofarbstoffen combiniren lässt, welche dadurch werthvoll sind, dass sie die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle direct im Seifenbade zu färben.

1. Farbstoffe aus p-Diamidoazobenzol und α-Naphtylaminsulfosäure.

2,12 kg p-Diamidoazobenzol werden in 5 kg Salzsäure 20° B. und 100 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 1,38 kg Nitrit in 20 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Letztere lässt man sodann in eine Auflösung von 6,5 kg α-naphtylaminsulfosaurem Natron und 1,5 kg Soda in 200 Liter Wasser unter stetem Umrühren einfliessen. Nach ca. 12 stündigem Stehen wird das Reactionsproduct durch Aufkochen in Lösung übergeführt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle in alkalischem Seifenbade rothviolett.

2. Farbstoff aus p-Diamidoazobenzol und α-Naphtolmonosulfosäure.

Ersetzt man im vorhergehenden Beispiele das α-naphtylaminsulfosaure Natron durch 5 kg α-naphtolmonosulfosaures Natron, so entsteht

ein ziemlich schwer löslicher Farbstoff, der von ungebeizter Baumwolle mit violetter Farbe aufgenommen wird.

3. Ein blauer Farbstoff

wird erhalten, wenn man 2,12 kg p-Diamidoazobenzol in der beschriebenen Weise in die Tetrazoverbindung überführt und diese mit 7 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) in alkalischer Lösung combinirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die Baumwolle direct im Seifenbade rothviolett bis blau färben, durch Combination der Tetrazoverbindung von Nietzki's symmetrischem p-Diamidoazobenzol mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 40745. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangen und rothen Farbstoffen durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf die Sulfosäuren aromatischer Hydrazine.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 27. Januar 1887.

Es ist bekannt, dass die Hydrazine der aromatischen Reihe sich unter Austritt von Wasser mit Aldehyden und Ketonen condensiren. Auch das Phenanthrenchinon liefert mit Hydrazinbasen derartige Condensationsproducte, welche in Wasser unlöslich sind und daher, trotzdem sie gefärbt sind, als Farbstoffe keine Anwendung finden können.

Wir haben nun gefunden, dass man bei der Einwirkung von Sulfosäuren aromatischer Hydrazine auf das Phenanthrenchinon Condensationsproducte erhält, welche in Wasser lösliche Natronsalze liefern und sich als Farbstoffe eignen.

Alle färben Wolle in saurem Bade und zwar mit Nuancen, welche je nach der Natur der benutzten Hydrazinsulfosäuren zwischen Orange bis Roth liegen. Diese Farbstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie gegen Säuren und Alkalien beständig sind und beim Färben aus dem Färbebade vollständig von der Wolle ausgezogen werden.

Was zunächst die Darstellung der von uns benutzten Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine anbetrifft, so geschieht dieselbe in der bekannten Weise durch Reduction der Sulfosäuren der Diazoverbindungen mit Zinnchlorür oder schwefliger Säure.

Die von uns unten erwähnten, bisher noch nicht beschriebenen Sulfosäuren der Hydrazine sind sämmtlich nach dieser Methode mit der grössten Leichtigkeit erhalten worden.

Die Bildung der Farbstoffe geschieht einfach durch Erwärmen von 1 Mol. Phenanthrenchinon in einer wässerigen Lösung von 2 Mol. der betreffenden Hydrazinsulfosäure.

Im Folgenden führen wir zunächst diejenigen Sulfosäuren von Hydrazinen an, welche uns brauchbare Resultate gegeben haben:

Phenylhydrazin-p- und -m-sulfosäure liefern mit Phenanthrenchinon Farbstoffe, welche Wolle orange färben.

o-Tolylhydrazin-p-sulfosäure und p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure, welche bei der Reduction von o-Diazotoluol-p-sulfosäure und p-Diazotoluol-o-sulfosäure leicht als farblose, krystallinische Körper entstehen, condensiren sich mit Phenanthrenchinon ebenfalls zu orangefärbenden Farbstoffen.

Die aus der β-Naphtylaminsulfosäure des D. R.-P. Nr. 22547 und die aus der sogenannten β-Naphtylamin-δ-sulfosäure des D. R.-P. Nr. 39925 erhaltenen Hydrazinverbindungen krystallisiren in glänzenden Blättchen und liefern mit Phenanthrenchinon gelbrothe Farbstoffe.

Die aus der Naphthionsäure entstehende α-Hydrazinnaphtalinsulfosäure, welche in Wasser schwer lösliche glänzende Krystalle bildet, condensirt sich mit Phenanthrenchinon zu einem dunkelrothen Farbstoff.

Wird die aus Benzidindisulfosäure (aus m-Nitrobenzolsulfosäure) erhaltene, ebenfalls in Blättchen krystallisirende Diphenylhydrazinsulfosäure mit Phenanthrenchinon erhitzt, so bildet sich ein braunrother Farbstoff.

Zur Erläuterung der Farbstoffbildung möge folgendes Beispiel dienen:

50 kg α-Hydrazin-α-naphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure und 150 kg Phenanthrenchinonpaste, enthaltend 20 kg trockenes Phenanthrenchinon) werden in 1500 Liter Wasser eingetragen und durch gutes Umrühren gleichmässig vertheilt. Sodann wird das Gemenge allmälig erwärmt und schliesslich bis zum Kochen erhitzt. Sobald eine vollständig klare, dunkelrothe Lösung entstanden ist, wird mit Soda neutralisirt und der entstandene Farbstoff mit Kochsalzlösung ausgesalzen, abfiltrirt, abgepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von orange und rothen Farbstoffen durch Condensation von Phenanthrenchinon mit den Hydrazinen aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und Benzidindisulfosäure.

Nr. 40746. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Condensation von Hydrazinsulfosäuren mit Isatin und Methylisatin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 27. Januar 1887.

Die Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine lassen sich mit Isatin und Methylisatin zu Verbindungen condensiren, welche Wolle im sauren Bade gelb färben.

Die Bildung der Farbstoffe geschieht stets in der Weise, dass man die wässerigen Lösungen gleicher Molecüle Isatin bezw. Methylisatin und eine der unten genannten Hydrazinsulfosäuren erwärmt.

Sämmtliche Farbstoffe lassen sich in krystallisirtem Zustande erhalten. Die Nuancen derselben sind wie folgt:

Es liefern die Hydrazine aus:

p- und m-Amidobenzolsulfosäure ein grünliches Gelb,

p-Toluidin-o-sulfosäure
o-Toluidin-p-sulfosäure
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure D. R.-P. Nr. 39925 } ein reines Gelb,

α-Naphtylaminsulfosäure
β-Naphtylaminsulfosäure D. R.-P. Nr. 22547 } ein Gelborange.

Die Farbstoffe aus Methylisatin D. R.-P. Nr. 25136 zeigen fast genau dieselben Nuancen.

Beispiel: Zur näheren Erläuterung der Farbstoffbildung diene das Verfahren zur Darstellung des Farbstoffes aus Isatin und Phenylhydrazin-p-sulfosäure.

10 kg Phenylhydrazin-p-sulfosäure und 7,8 kg Isatin werden in 500 Liter Wasser gut vertheilt, allmälig erwärmt und schliesslich zum Kochen erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach dem Neutralisiren mit Soda mit Kochsalzlösung versetzt, wobei sich der Farbstoff abscheidet. Letzterer wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen durch Condensation von Isatin oder Methylisatin mit den Hydrazinen aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und Benzidindisulfosäure.

Nr. 40748. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Tetrazostoffen aus diazotirtem Paradiamidodiphenylamin und Naphtolmono- und -disulfosäuren.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 22. Februar 1887.

20 kg Diamidodiphenylamin werden in 36,5 kg gewöhnlicher Salzsäure gelöst und in verdünnter, wässeriger Lösung in der Kälte mit 14 kg Natriumnitrit diazotirt. Durch Combination der so entstehenden Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Salzen von Naphtolsulfosäuren in üblicher Weise erhält man Azofarbstoffe, welche Wolle in saurem Bade wasch- und lichtecht färben, und zwar

aus β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) — violett schwer löslich,
aus β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) — violett leicht löslich,

aus α-Naphtolmonosulfosäure aus Naphthionsäure — rothstichiges Blau,
aus β-Naphtoldisulfosäure R — tiefblau,
aus β-Naphtoldisulfosäure G — violett.

Da die Bindung der zweiten Diazogruppe, ähnlich wie beim Tetrazodiphenyl, ziemlich langsam vor sich geht, lassen sich auch gemischte Azofarben herstellen.

Die Combinationen mit Naphtylaminsulfosäuren besitzen keinen technischen Werth.

Patentansprüche:

Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen durch Combination von p-Tetrazodiphenylamin mit

1. 2 Mol. einer α- oder β-Naphtolmono- oder -disulfosäure;
2. je 1 Mol. zweier verschiedener α- oder β-Naphtolsulfosäuren.

Nr. 40890. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen durch Combination von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen oder deren Sulfosäuren.

Dr. B. Fischer und Dr. H. Michaelis in Berlin.

Vom 11. November 1886.

Moleculare Mengen einer Diazoamidoverbindung und eines Phenols werden entweder zusammen geschmolzen, worauf die Farbstoffbildung vor sich geht und der Farbstoff nach Erkalten der Masse in feinen Krystallen erhalten wird, oder man löst die genannten Substanzen in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Holzgeist, in einem mit Dampf heizbaren Gefäss unter Umrühren und Erwärmen auf. Nach erfolgter Lösung wird das Lösungsmittel verjagt, event. in geeigneten Apparaten wiedergewonnen und die Masse weiter bis zur Trockne erhitzt, wobei die Farbstoffbildung stattfindet. Die Farbstoffbildung kann auch auf der Faser der zu färbenden oder zu bedruckenden Stoffe stattfinden.

Um Stoffe auszufärben, werden dieselben in der oben genannten Lösung hin und her bewegt, so dass sie gleichmässig durchtränkt werden. Darauf werden sie aus der Lösung entfernt, man lässt sie abtropfen und hängt sie in einem stark geheizten Trockenraum auf, oder man lässt sie über heisse Walzen gehen, wobei sich der Farbstoff auf der Faser bildet.

Zum Bedrucken werden moleculare Mengen der genannten Substanzen unter event. Zusatz von Holzgeist mit einem Verdickungsmittel zu einer Paste angerührt. Mit dieser Paste werden die Stoffe geklotzt oder die Druckwalzen bestrichen. Die bedruckten Stoffe werden darauf gedämpft und getrocknet oder man lässt sie über heisse Walzen gehen. In beiden Fällen wird durch die Erwärmung der Farbstoff auf der Faser erzeugt.

Unter Diazoamidoverbindungen sind verstanden:

1. Diazoamidobenzol, 2. Diazoamidotoluol (Ortho- und Paraverbindungen), 3. Diazoamidoxylol, 4. Diazoamidoazobenzol ($C_6H_5N=N-C_6H_4N=N-NHC_6H_4N=NC_6H_5$), 5. Diazoazobenzolanilid ($C_6H_5N=N-C_6H_4N=N-C_6H_5NH$).

Unter Phenolen sind verstanden:

1. Phenol, 2. Resorcin, 3. Naphtol, 4. Orcin.

An Stelle der Phenole können auch deren Sulfosäuren benutzt werden.

Es werden z. B. mit Naphtol folgende Farbstoffe erhalten: Azobenzolnaphtol, Azotoluolnaphtol, Azoxylolnaphtol (Ponceau), Azoazobenzolnaphtol (Scharlach). Die Farbstoffbildung erfolgt z. B. bei dem Diazoamidobenzol und Naphtol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N=N-NHC_6H_5 + C_{10}H_7OH = NH_2C_6H_5 + \underset{\text{Azobenzolnaphtol.}}{C_6H_5N=N-C_{10}H_6OH}$$

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, dass Diazoamidoverbindungen mit Phenolen entweder gemischt und geschmolzen werden, oder dadurch, dass die genannten Substanzen gemeinschaftlich in Holzgeist, Aethylalkohol, Aceton, Kohlenwasserstoffen oder dergleichen gelöst werden, das Lösungsmittel verjagt und die Masse darauf erwärmt wird. Unter Diazoamidoverbindungen sind verstanden: Diazoamidobenzol, Diazoamidotoluol (Ortho- und Paraverbindung), Diazoamidoxylol, Diazoamidoazobenzol, Diazoazobenzolanilid. Unter Phenolen sind verstanden: Phenol, Resorcin, Naphtol, Orcin. Zum Zwecke des Ausfärbens oder Bedruckens von Stoffen können die Farbstoffe aus ihren Componenten direct auf der Faser erzeugt werden, indem die Stoffe mit einem (am besten molecularen) Gemenge einer Diazoamidoverbindung und eines Phenols oder einer Lösung derselben, event. unter Zusatz eines Verdickungsmittels, in Berührung gebracht, darauf gedämpft und getrocknet werden.

Nr. 40893. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 7. December 1886.

Nach Senhofer (Ber. 8, S. 1486) entsteht beim Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260° C. in geringen Ausbeuten eine Naphtalintetrasulfosäure, welche, mit einem Ueberschuss von Aetzkali erhitzt, ein neues Phenol des Naphtalins (vermuthlich Tetroxynaphtalin) liefert.

I. Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung der Naphtalintetrasulfosäure sehr glatt und gut von statten geht, wenn man Naph-

talin mit starker rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf eine 150° C. übersteigende Temperatur erhitzt.

Als bestes Verfahren zur Darstellung empfiehlt sich folgendes:

100 kg reines Naphtalin werden langsam in 500 kg rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und darauf im Oelbade auf 160° C. erhitzt.

Nach 9 Stunden ist die Sulfirung vollendet und die Sulfirungsmasse von derben Krystallen der gebildeten Tetrasulfosäure durchsetzt. Man giesst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalk, führt das so gebildete Kalksalz durch Kochen mit Soda in das Natronsalz über und dampft zur Trockne.

Man erhält dann das Natronsalz der Naphtalintetrasulfosäure, welches, wie alle Salze dieser Säure, in Wasser ausserordentlich löslich ist.

An Stelle der rauchenden Säure lässt sich mit demselben Erfolge das Monochlorhydrin verwenden.

II. Erhitzt man nun die Salze der Naphtalintetrasulfosäure mit freien Alkalien bis 200° C., so bildet sich zuerst eine Naphtoltrisulfosäure, welche mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen gelbrothe bis blauviolette, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche, auf Wolle langsam ziehende, daher leicht gleichmässig färbende Farbstoffe liefert.

Am besten verfährt man in folgender Weise:

100 kg naphtalintetrasulfosaures Natron werden in möglichst wenig Wasser gelöst, ca. 60 kg Aetznatron zugefügt und dann in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel ca. 6 Stunden auf 180° C. erhitzt. Man giesst dann die Schmelze in Wasser, säuert an, zersetzt durch Kochen das gebildete schwefligsaure Natron und stumpft die überschüssige Säure darauf mit Soda ab. Es ist das Natronsalz einer Naphtoltrisulfosäure gebildet worden, welches sich so direct weiter auf Farbstoffe verarbeiten lässt.

III. Uebersteigt man aber beim Schmelzen der naphtalintetrasulfosauren Salze mit Alkali die Temperatur von 200° C., so geht die zuerst gebildete Naphtoltrisulfosäure in Dioxynaphtalindisulfosäure über, deren Salze in Wasser und Alkohol ebenfalls leicht löslich sind. Das genauere Verfahren zur Darstellung ist mit Ausnahme der höheren Temperatur (am besten heizt man auf 250° C.) identisch mit dem unter II. beschriebenen Verfahren, bei welchem sich ebenfalls an Stelle von Natron ein anderes Alkali, an Stelle der Druckkessel offene Gefässe verwenden lassen.

IV. Die so gebildeten dioxynaphtalindisulfosauren Salze geben nun in Combination mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen gelbbraune bis rothbraune, violette und blaue Azofarbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und durch gleichmässiges Färben auszeichnen

und durch Einwirkung von 1 Mol. der ersteren auf 2 Mol. Diazo- bezw. 1 Mol. Tetrazoverbindungen entstehen.

Auch unterscheiden sich dieselben von den Farbstoffen der durch Sulfiren von Dioxynaphtalin erhaltenen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche von Griess (Ber. 13, S. 1960, und in dessen Patent Nr. 3224) beschrieben sind, sehr wesentlich durch ihre Nuance. Während die Griess'sche Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazoverbindungen gelbe, rothe und violette Farbstoffe liefert, entstehen aus unserer Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazoverbindung nur braune Farbstoffe.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

a) Farbstoff aus Diazonaphtalin und dioxynaphtalindisulfosaurem Natron.

50 kg salzsaures α-Naphtylamin werden in Wasser gelöst, mit 60 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und nach dem Kühlen mit Eis mit einer wässerigen Lösung von 20 kg Natriumnitrit diazotirt.

Die so gebildete farblose Lösung des Diazonaphtalins lässt man darauf unter gutem Rühren langsam in eine durch Zusatz von 60 kg Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von dioxynaphtalindisulfosaurem Natron, deren Gehalt in bekannter Weise bestimmt wurde (erforderlich sind 55 kg), einlaufen. Den so gebildeten braunen Farbstoff salzt man aus, filtrirt ab und trocknet. Derselbe bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, das sich in Wasser mit tief dunkelrothbrauner Farbe sehr leicht löst und Wolle intensiv färbt.

In derselben Weise lassen sich aus allen primären Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren gelb- bis rothbraune Farbstoffe darstellen, wobei wir unter Aminen verstehen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidophenoläther, α- und β-Naphtylamin.

b) Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und dioxynaphtalindisulfosaurem Natron.

50 kg schwefelsaures Benzidin werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und zu der mit Eis gekühlten Lösung 22 Thle. Natriumnitrit, in 100 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen gelassen. Das dann gebildete Tetrazodiphenylchlorid giesst man darauf in eine durch Zusatz von 60 kg Soda alkalisch gemachte Lösung von 60 kg dioxynaphtalinsulfosaurem Natron, salzt den sich hierbei bildenden violetten Farbstoff aus und trocknet ihn.

An Stelle des Tetrazodiphenyls lässt sich mit demselben Erfolg die Tetrazoverbindung jedes anderen Paradiamins, deren Sulfo- oder Carbonsäuren verwenden.

Unter Paradiaminen verstehen wir Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben und Diamidofluoren.

Patentansprüche:

1. Ueberführung der naphtalintetrasulfosauren Salze in naphtoltrisulfosaure Salze durch Schmelzen derselben mit freien Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bis 200° C.

2. Verfahren zur Darstellung von dioxynaphtalindisulfosauren Salzen durch Erhitzen von naphtalintetrasulfosauren Salzen mit ätzenden Alkalien mit oder ohne Druck auf eine 200° C. übersteigende Temperatur.

Nr. 40905. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine und deren Sulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 28. Mai 1886.

Versetzt man eine schwach alkalische Lösung eines aromatischen Diamins oder einer Sulfosäure desselben mit einer Lösung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder deren Sulfosäuren, so entstehen Farbstoffe, welche sich durch ihre ausserordentliche Verwandtschaft zur Baumwollfaser auszeichnen. Von diesen sind diejenigen, welche Sulfogruppen enthalten, alkalilöslich und färben ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade gelb bis roth.

Die aus der Combination von Benzidin und Tolidin mit den freien Metadiaminen resultirenden Farbstoffe sind dagegen alkaliunlöslich, können aber durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Verbindungen von ähnlichen Eigenschaften übergeführt werden.

Als Beispiele für die in allen Fällen glatt und in bekannter Weise verlaufenden Combinationen führe ich die folgenden an.

Beispiel I.

a) 28,2 kg schwefelsaures Benzidin werden in 500 Liter Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 25 kg Salzsäure von 20° B. in der Kälte mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit versetzt.

Die so erhaltene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid lässt man unter Umrühren in eine kalt gehaltene Lösung von 21,6 kg Metaphenylendiamin in 2000 Liter Wasser unter Zusatz von 16 kg calcinirter Soda einfliessen. Der sofort in schwarzbraunen Flocken ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

b) 50 kg des so erhaltenen alkaliunlöslichen Farbstoffes werden langsam unter Umrühren in 150 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und so lange bei gelinder Temperatur digerirt, bis die Sulfirung vollendet ist, wobei die anfangs rothviolette Farbe der Schmelze in Blauviolett übergeht. Die beim Eingiessen in Wasser sich abscheidende schwer lösliche Sulfosäure wird filtrirt und durch Behandeln mit Natron oder Soda in ihr wasserlösliches Natronsalz übergeführt.

Verwendet man in obigem Beispiel an der Stelle der angegebenen 28,2 kg Benzidinsulfat 31 kg schwefelsaures Tolidin oder statt 21,6 kg

m-Phenylendiamin 24,4 kg Toluylendiamin oder 27,2 kg Xylylendiamin, ohne im übrigen etwas an dem vorgeschriebenen Verfahren zu ändern, so erhält man Farbstoffe von analogen Eigenschaften, die sich von dem beschriebenen nur durch eine etwas röthere Nuance unterscheiden.

Beispiel II.

34,4 kg Benzidindisulfosäure (Ber. 14, 300) werden in 500 Liter Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 25 kg Salzsäure von 20° B. durch eine Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Beim langsamen Eintragen derselben in eine Lösung von 21,6 kg m-Phenylendiamin und 26 kg calcinirte Soda in 2000 Liter Wasser scheiden sich braunrothe Flocken des Farbstoffes ab, welche abfiltrirt, gepresst und getrocknet werden. Auch in diesem Falle lässt sich, wie in Beispiel I, das angewandte m-Phenylendiamin durch äquivalente Mengen Metatoluylen- und Metaxylylendiamin, die Benzidinsulfosäure durch die entsprechende Quantität (37,2 kg) Tolidindisulfosäure (erhalten durch Sulfiren von Tolidin) ersetzen.

Beispiel III.

28,2 kg Benzidinsulfat werden in 500 Liter Wasser mit 25 kg Salzsäure von 20° B. und 14 kg Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirt, und in eine schwach alkalische Lösung von 42 kg m-phenylendiaminsulfosaurem Natron in 1000 Liter Wasser einfliessen gelassen.

Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird einige Zeit gerührt, der Farbstoff hierauf mit Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade orangeroth.

Verwendet man an Stelle des Benzidinsulfats 31 kg Tolidinsulfat und verfährt sonst in gleicher Weise, so erhält man einen Farbstoff von etwas gelberer Nuance.

Dagegen resultiren röthere Farbstoffe durch Ersatz des m-phenylendiaminsulfosauren Natrons durch 44 kg m-toluylendiaminsulfosaures Natron oder 46 kg m-xylylendiaminsulfosaures Natron unter Beibehaltung der angegebenen Verhältnisse.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und m-Xylylendiamin, sowie Ueberführung der so gebildeten Farbstoffe in Sulfosäuren durch Sulfirung.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolyldisulfosäuren und die unter 1. aufgeführten m-Diamine.

3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf die Sulfosäuren der unter 1. aufgeführten m-Diamine.

Nr. 40954. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 28. Januar 1886.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrg. 1884, S. 461, ist nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf diejenige β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 3229, deren Natronsalz in Alkohol schwer löslich ist, zunächst ein isolirbares Zwischenproduct erhalten wird, welches durch Zusammentreten von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. jener Naphtoldisulfosäure gebildet ist.

Wird dieses Zwischenproduct mit einem zweiten Molecül β-Naphtoldisulfosäure in Reaction gebracht, so geht es in eine Verbindung ein, welche sich mit schön blauer Farbe in Wasser löst.

Wir haben ferner in dem Patent Nr. 39096 (zweiter Zusatz zu Patent Nr. 28753) angeführt, dass das Tetrazodiphenyl und das Tetrazoditolyl sich gegen Naphtylamin oder deren Sulfosäuren in ganz analoger Weise verhalten, wie gegen die oben erwähnte β-Naphtoldisulfosäure.

Zunächst entstehen aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung und 1 Mol. des Naphtylamins oder der Naphtylaminsulfosäure Zwischenproducte, welche dann weiter mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols oder deren Sulfosäuren sich vereinigen lassen.

Wir haben dann weiter beobachtet, dass die soeben beschriebene Reaction nicht allein auf die Combination der Tetrazodiphenylsalze mit der β-Naphtoldisulfosäure, den Naphtylaminen und deren Sulfosäuren beschränkt ist.

Ausser den genannten Verbindungen vereinigt sich auch eine grössere Anzahl von anderen Sulfosäuren der Phenole oder Amine mit Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl in der Weise, dass zunächst 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. dieser Körper zu einem wohl charakterisirten isolirbaren Zwischenproduct zusammentritt. Letzteres enthält dann noch eine freie Diazogruppe, und ist daher befähigt, sich mit 1 Mol. eines Amins, Phenols oder einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen zu einer Diazoverbindung zu vereinigen.

Mit folgenden Amidosulfosäuren und Phenolsulfosäuren haben wir besonders leicht darstellbare und gut isolirbare Zwischenproducte erhalten, welche bei der weiteren Combination technisch brauchbare Resultate lieferten:

m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure.

Die Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. einer der oben genannten Säuren ist bereits bekannt und zum Theil durch die Patente Nr. 26012, 32958 und 35341 geschützt.

Wir betrachten es als unsere Erfindung, die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. der oben genannten Verbindungen entstehenden Producte mit 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols (bezw. einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen) zu Farbstoffen zu vereinigen.

Die auf diese Weise dargestellten gemischten Azofarbstoffe zeigen sämmtlich die Eigenschaft, die Pflanzenfasern im Seifenbade zu färben.

Aus der sehr grossen Anzahl von Substanzen, welche nach dem oben erwähnten Verfahren entstehen, heben wir in Folgendem eine Reihe von besonders charakteristischen Beispielen hervor.

1. Farbstoff aus Benzidin + m-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtylaminsulfosäure.

Um das Benzidin in das Chlorid der Tetrazoverbindung überzuführen, werden 18,4 kg Benzidin in 600 Liter Wasser, welche 55 kg Salzsäure von 21° B. enthalten, gelöst und mit 14 kg Natriumnitrit diazotirt. Die auf 1000 Liter gestellte Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine auf 500 Liter gebrachte Lösung von 20 kg m-amidobenzolsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron unter gutem Umrühren einfliessen. Nach etwa einstündiger Einwirkungsdauer ist die Bildung des Zwischenproductes, eines orangegelben unlöslichen Niederschlages, beendet. Man trägt dasselbe hierauf in eine Lösung von 35 kg α-naphtylaminmonosulfosaurem Natron und 20 kg Soda in 500 Liter Wasser ein. Nach gutem Umrühren lässt man wiederum längere Zeit stehen, kocht alsdann auf, filtrirt, salzt aus und erhält so einen Farbstoff, welcher Baumwolle im Seifenbade gelbroth färbt.

2. Farbstoff aus Benzidin + m-Amidobenzolsulfosäure + α-Naphtolmonosulfosäure.

Wird das nach Beispiel 1. erhaltene Zwischenproduct aus Tetrazodiphenyl und m-Amidobenzolsulfosäure statt mit der angegebenen Menge Naphthionsalz mit einer Lösung von 26 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron versetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle rothviolett färbt.

3. Farbstoff aus Benzidin + m-Amidobenzolsulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure R.

Ersetzt man die im Beispiel 1. angegebene Menge Naphthionsalz durch 27 kg β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz), so erhält man

einen Farbstoff, welcher Baumwolle im alkalischen Seifenbade violettroth färbt.

4. Farbstoff aus Benzidin + p-Amidobenzolsulfosäure + β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 22547).

Die Combination des Tetrazodiphenyls mit der p-Amidobenzolsulfosäure verläuft in ganz analoger Weise wie mit der isomeren m-Amidobenzolsulfosäure.

Man bedient sich auch bei der Darstellung des Zwischenproductes aus der β-Säure derselben Menge von Benzidin, Salzsäure und Natriumnitrit zur Herstellung des Tetrazodiphenyls und lässt das letztere auf eine Lösung von 20 kg p-amidobenzolsulfosaurem (sulfanilsaurem) Natron einwirken. Das dabei erhaltene Zwischenproduct ist etwas röther gefärbt als das aus der isomeren m-Amidobenzolsulfosäure.

Zur Darstellung des Farbstoffes lässt man das Zwischenproduct auf eine Lösung von 35 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron in 20 kg Soda und 500 Liter Wasser einwirken. Der erhaltene Farbstoff färbt bräunlich orange.

5. Farbstoff aus Benzidin + p-Sulfanilsäure + Phenol.

Lässt man das nach dem in Beispiel 4. angegebenen Mengenverhältnisse dargestellte Zwischenproduct auf eine Lösung von 10 kg Phenol in 14 kg Natronlauge von 40° B. und 20 kg Soda reagiren, so entsteht ein gelber Farbstoff.

6. Farbstoff aus Benzidin + p-Sulfanilsäure + Salicylsäure.

Ebenfalls wird ein gelber Farbstoff erhalten, wenn man die im vorigen Beispiel angegebene Menge Phenol durch 15 kg Salicylsäure ersetzt.

7. Farbstoff aus Tolidin + p-Sulfanilsäure + α-Naphtolsulfosäure.

Bei der Darstellung des Tetrazoditolylchlorids verfahren wir in ganz analoger Weise wie bei der in Beispiel 1. beschriebenen Darstellung des Tetrazodiphenylchlorids, nur mit dem Unterschiede, dass wir statt 18,4 kg Benzidin 21,2 kg Tolidin zur Anwendung bringen.

Das hieraus erhaltene Tetrazoditolylchlorid giebt bei der Combination mit 20 kg sulfanilsaurem Natron ein gelbrothes Zwischenproduct, welches man in eine alkalische Lösung von 26 kg α-naphtolsulfosaurem Natron einträgt. Der erhaltene Farbstoff färbt blauviolett.

8. Farbstoff aus Tolidin + p-Sulfanilsäure + β-Naphtolmonosulfosäure.

Wendet man an Stelle des in Beispiel 7. angeführten α-naphtolmonosulfosauren Natrons die gleiche Menge von β-naphtolmonosulfo-

saurem Natron (Salz der Schäffer'schen Säure) an, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle rothviolett färbt.

9. Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure + β-Naphtolmonosulfosäure.

Das nach Beispiel 1. erhaltene Tetrazodiphenyl liefert mit 21 kg p-toluidin-o-sulfosaurem Natron ein gelb gefärbtes Zwischenproduct, welches sich mit 21 kg β-naphtolsulfosaurem Natron (Salz der Schäffer'schen Säure) zu einem rothvioletten Farbstoff vereinigen lässt.

10. Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure + α-Naphtolsulfosäure.

Vereinigt man das nach Beispiel 9. erhaltene Zwischenproduct mit 26 kg α-naphtolsulfosaurem Natron, so erhält man einen violetten Farbstoff, welcher etwas röther färbt als der vorige.

11. Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure R.

Das nach Beispiel 9. erhaltene Zwischenproduct giebt, mit 37 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (sogen. R-Salz) combinirt, einen blau färbenden Azofarbstoff.

12. Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure + β-Naphtolsulfosäure (Schäffer).

In ganz analoger Weise, wie bei der Darstellung des Zwischenproductes aus Benzidin + p-Toluidin-o-sulfosäure verfahren wird, lässt sich auch dasjenige aus Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure erhalten. Der rothbraun gefärbte Zwischenkörper wird in zweiter Linie mit denselben Componenten vereinigt, wie der aus der p-Toluidin-o-sulfosäure dargestellte. Er liefert mit β-naphtolsulfosaurem Natron (Schäffer) einen violetten Farbstoff.

13. Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure + α-Naphtolsulfosäure.

Mit α-Naphtolsulfosäure erhält man aus dem im vorigen Beispiel beschriebenen Zwischenproduct einen rothvioletten Farbstoff.

14. Benzidin + o-Toluidin-p-sulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure.

Durch Vereinigung des im Beispiel 12. beschriebenen Zwischenproductes mit β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) entsteht ein röthlichblauer Farbstoff.

15. Benzidin + α-Naphtolmonosulfosäure + α-Naphtylaminsulfosäure.

18,4 kg Benzidin werden, wie in Beispiel 1. angegeben ist, in Tetrazodiphenylchlorid übergeführt.

Man bringt die Lösung des letzteren auf 1000 Liter und lässt sie dann in eine Lösung von 24,5 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 24 kg Soda in 900 Liter Wasser einlaufen. Fügt man das so erhaltene Zwischenproduct zu einer Lösung von 25 kg α-naphtylaminsulfosaurem Natron in 100 Liter Wasser hinzu und rührt die Mischung längere Zeit durch, so bildet sich ein Azofarbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

16. Benzidin + α-Naphtolmonosulfosäure + β-Naphtylaminsulfosäure.

Ersetzt man die im vorigen Beispiel angegebene Menge Naphthionsalz durch 26 kg β-naphtylaminsulfosaures Natron, so entsteht ein dem vorigen sehr ähnlicher Farbstoff.

17. Benzidin + α-Naphtolmonosulfosäure + Salicylsäure.

Durch Vereinigung des mit α-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen Zwischenproductes mit 10 kg Resorcin resultirt ein braunrother Farbstoff.

18. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + Salicylsäure.

Tolidin lässt sich mit α-Naphtolmonosulfosäure ebenfalls zu einem Zwischenproduct vereinigen; man verfährt, wie im Beispiel 15. angegeben, indem man die dem Benzidin äquivalente Menge von 21,2 kg Tolidin zur Anwendung bringt. Bei der weiteren Vereinigung mit einer alkalischen Lösung von 15 kg Salicylsäure wird ein brauner Farbstoff erzeugt.

19. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + Resorcin.

Wird das nach vorigem Beispiel dargestellte Zwischenproduct mit 12 kg Resorcin vereinigt, so entsteht ein braunvioletter Farbstoff.

20. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + α-Naphtol.

Ersetzt man die im Beispiel 18. angegebene Menge Salicylsäure durch 18 kg α-Naphtol, gelöst in 500 Liter Wasser und 35 kg Natronlauge, so erhält man einen blauvioletten Farbstoff.

21. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer).

Durch Vereinigung desselben Zwischenproductes mit 26 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Schäffer's Salz) resultirt ein blauvioletter Farbstoff.

22. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + β-Naphtoldisulfosäure R.

Combinirt man das mit α-Naphtolmonosulfosäure erhaltene Zwischenproduct mit 37 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz). so entsteht ein reinblauer Farbstoff.

23. Tolidin + α-Naphtolmonosulfosäure + α-Naphtylaminsulfosäure.

Lässt man das in den letzten Beispielen erwähnte Zwischenproduct auf eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 35 kg Naphthionsalz reagiren, so wird ein bläulichrother Farbstoff erzielt.

24. Benzidin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer's Säure) + α-Naphtylaminsulfosäure.

Wie mit der α-Naphtolmonosulfosäure lässt sich in ganz derselben Weise auch mit β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) sowohl mit Benzidin als auch mit Tolidin ein Zwischenproduct erzeugen. Vereinigt man in dem im Beispiel 15. angegebenen Mengenverhältniss Tetrazodiphenylchlorid mit β-naphtolmonosulfosaurem Natron in essigsaurer Lösung, so scheidet sich ein unlösliches, braungefärbtes Zwischenproduct aus, welches durch Combination mit 35 kg Naphthionsalz einen rothbraunen Farbstoff liefert.

25. Benzidin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) + β-Naphtoldisulfosäure R.

Ersetzt man die im vorigen Beispiel angegebene Menge Naphthionsalz durch die äquivalente Menge β-naphtodisulfosaures Natron, d. i. 37 kg R-Salz, so wird ein rein blauer Farbstoff erhalten.

26. Benzidin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) + Resorcin.

Durch Vereinigung des im Beispiel 24. beschriebenen Zwischenproductes mit einer alkalischen Lösung von 12 kg Resorcin entsteht ein rothbrauner Farbstoff.

27. Benzidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Naphtylaminsulfosäure.

Unter denselben Bedingungen, als sich aus Benzidin und den Naphtolmonosulfosäuren ein Zwischenproduct erzeugen lässt, kann ein solches auch mit der β-Naphtoldisulfosäure R hergestellt werden. Wir wählen dieselben Mengenverhältnisse, wie in den Beispielen 1. und 15. angegeben wurde, und lassen das gebildete Tetrazodiphenylchlorid auf

35 kg β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz) einwirken. Es entsteht ein violett gefärbter Zwischenkörper, welcher sich mit 35 kg Naphthionsalz zu einem rothvioletten Farbstoff combiniren lässt.

28. Benzidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Naphtolsulfosäure.

Lässt man an Stelle der im vorigen Beispiel erwähnten 35 kg Naphthionsalz 26 kg α-naphtolsulfosaures Natron auf das mit β-Naphtoldisulfosäure erhaltene Zwischenproduct einwirken, so resultirt ein blauer Farbstoff.

29. Tolidin + β-Naphtoldisulfosäure R + α-Oxynaphtoësäure.

Man erhält aus β-Naphtoldisulfosäure R und Tetrazoditolyl ein dem vorigen ganz ähnliches Zwischenproduct, wenn man unter den bereits mehrfach angegebenen Bedingungen aus 21,2 kg Tolidin die Tetrazoverbindung darstellt und diese auf 35 kg β-naphtoldisulfosaures Natron einwirken lässt. Durch weitere Combination mit 20 kg α-Oxynaphtoësäure entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle direct braunroth färbt.

30. Tolidin + β-Naphtodisulfosäure R + α-Naphtylaminsulfosäure.

Ersetzt man im vorigen Beispiel die angegebene Menge α-Oxynaphtoësäure durch 35 kg Naphthionsalz, so erhält man einen violetten Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder 1 Mol. Tetrazoditolylsalz und 1 Mol. m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolsulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure entstehenden Zwischenproducte mit 1 Mol. folgender Körper combinirt: Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, Naphtol, Naphtolmonosulfosäure, Naphtoldisulfosäure, Salicylsäure, Oxynaphtoësäure.

Nr. 40977. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzblauer Azofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatzpatent zu Nr. 39029. — Vom 14. April 1886.

Farbstoffe, ähnlich denjenigen des Hauptpatentes, erhält man auch, wenn man die dort angewendeten Diazonaphtalinsulfosäuren durch die Diazoderivate der Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o- und

p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, der Disulfosäuren der genannten Basen, der Benzidindisulfosäure und Tolidindisulfosäure ersetzt (Griess. Ber. 15, 300, Brunnemann, Ann. 202, Neale, Ann. 203).

Die mit Hülfe dieser Säuren erhaltenen Farbstoffe färben thierische Faser schwarz. Die Färbungen haben im Allgemeinen einen röthlicheren Schein als die entsprechenden des Hauptpatentes. Die Farbstoffe lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Das Darstellungsverfahren ist für alle Farbstoffe das gleiche. Es werden z. B. 29,5 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron oder äquivalente Mengen einer anderen der genannten Säuren in wässeriger Lösung mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit diazotirt, und hierauf wird eine Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin hinzugefügt. Nach schwachem Anwärmen wird die ausgeschiedene Amidoazosäure abfiltrirt und dann in 500 Liter Wasser und 4 kg Natronhydrat gelöst. Zu der ca. 30° warmen Lösung setzt man 7 kg Nitrit und danach 25 kg Salzsäure. Es bildet sich ein brauner Niederschlag der Diazosäure, der in eine schwach alkalisch gehaltene Lösung von 36 kg naphtoldisulfosaurem Natron oder der äquivalenten Menge Naphtol oder Naphtolmonosulfosäure eingetragen wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoderivate der Sulfanilsäure, der m-Amidobenzolsulfosäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure, der Xylidinsulfosäure und der Benzidin- und Tolidindisulfosäuren auf α-Naphtylamin, Diazotiren der so erhaltenen Körper und weitere Combination mit α- und β-Naphtol, sowie deren Mono- und Disulfosäuren.

Nr. 41095. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Benzidin bezw. Tolidin und β-Naphtylamindisulfosäure R.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Dritter Zusatz zum Patent Nr. 28753. — Vom 30. März 1887.

In dem Patent Nr. 39096, zweiter Zusatz zu D. R.-P. Nr. 28753 ist angegeben, dass 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl sich mit 1 Mol. einer Monosulfosäure, oder eines Naphtylamins zu Zwischenproducten vereinigt, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und daher befähigt sind, mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols oder einer Carbonsäure oder einer Sulfosäure dieser Körper in Reaction zu treten.

In ganz analoger Weise verhalten sich auch die Disulfosäuren der Naphtylamine. Sie liefern ebenfalls mit den genannten Tetrazoverbindungen Zwischenproducte, welche einer weiteren Combination mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren fähig sind.

Besonders brauchbare Resultate hat uns diejenige Säure geliefert, welche wir als β-Naphtylamindisulfosäure R bezeichnen wollen und

die entsteht, wenn man das sogenannte R-Salz des Patentes Nr. 3229, wie in den Patenten Nr. 22547 oder Nr. 37378 angegeben, mit Ammoniak erhitzt.

Weniger schöne Farbstoffe liefert die aus dem sogenannten G-Salz des Patentes Nr. 3229 in analoger Weise erhaltene β-Naphtylamindisulfosäure G.

1. Farbstoff aus Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylamin.

9,2 kg Benzidin werden auf bekannte Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt. Lässt man die letztere in eine Auflösung von 17,5 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen, so bildet sich die Verbindung aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure in Form einer dunkelrothen Gallerte. Die Reaction ist nach halbstündiger Einwirkungsdauer beendet.

Setzt man nun eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 500 Liter Wasser, so vereinigt sich das Naphtylamin mit dem entstandenen Zwischenproduct. Die Masse färbt sich dunkel und wird nach und nach dünnflüssig. Nach ca. 12 Stunden ist die Bildung des Farbstoffes beendet. Durch Zusatz von 12 kg Soda wird das Natronsalz der Farbstoffsäure dargestellt, welches beim Anwärmen sich klar auflöst und sich aus kochend heisser Lösung mit Salz abscheiden lässt.

Statt das Naphtylamin in salzsaurer wässeriger Lösung kann man dasselbe auch in alkoholischer Lösung als freie Base anwenden.

Der Farbstoff färbt Baumwolle ganz ähnlich wie Congo und zeigt eine grössere Beständigkeit gegen freie Säuren.

2. Farbstoff aus Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Nimmt man in Beispiel 1. statt einer Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure eine Lösung von 14 kg β-naphtylaminmonosulfosaurem Natron (D. R.-P. Nr. 22547) in 500 Liter Wasser, so erhält man einen dem in Beispiel 1. beschriebenen sehr ähnlichen Farbstoff, welcher Baumwolle ebenfalls lebhaft roth färbt und säurebeständig ist.

3. Farbstoff aus β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol.

Wird die Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure, welche nach Beispiel 1. in Form einer dunkelrothen Gallerte gewonnen wird, in eine Lösung von 5 kg Phenol in 7 kg Natronlauge von 40° B. und 11 kg Soda in 500 Liter Wasser

eingetragen, so tritt sofort die Bildung des Farbstoffes ein, der sich aussalzen lässt und Baumwolle lebhaft orange färbt.

4. Farbstoff aus Benzidin, β-Naphtylamindisulfosäure R + α-Naphtol.

Wird in Beispiel 3. das Phenol durch 8 kg α-Naphtol ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

In allen Fällen lässt sich das Benzidin durch Tolidin ersetzen und sind die gebildeten Farbstoffe den oben beschriebenen ganz analog.

Patentansprüche:

1. Die Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. Naphtylamindisulfosäure R zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.
2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des unter 1. genannten Zwischenproductes mit α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure, Phenol und α- und β-Naphtol.

Nr. 41362. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der in den Patenten Nr. 28753 und Nr. 35615 (Zusatz zu ersterem) beschriebenen Farbstoffe.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vierter Zusatz zum Patent zu Nr. 28753. — Vom 27. Februar 1887.

In den Patenten Nr. 28753 und Nr. 35615 (Zusatz zu Nr. 28753) ist angegeben, dass die Salze des Tetrazodiphenyls bezw. Tetrazoditolyls sich mit Naphtylamin und dessen Sulfosäuren zu charakteristischen neuen Farbstoffen vereinigen lassen.

Wir haben gefunden, dass an Stelle der Salze des Tetrazodiphenyls bezw. Tetrazoditolyls sich auch gewisse, leicht spaltbare Diazoamidoverbindungen der genannten Tetrazoverbindung verwenden lassen. Man erhält derartige Diazoverbindungen, wenn man Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl auf Amidoazobenzolsulfosäuren bezw. Amidoazotoluolsulfosäuren oder Amidoazoxylolsulfosäuren einwirken lässt.

Diese Vereinigung findet statt beim Eintragen einer Tetrazodiphenyl- bezw. Tetrazoditolylsalzlösung in eine Lösung eines Salzes der genannten Amidoazosulfosäuren bei Gegenwart von essigsaurem Natron oder einem geeigneten Alkali. 1 Mol. der Tetrazoverbindung bindet 2 Mol. der Amidoazosäure und bildet mit derselben einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder längeren Stehen nach Art der Diazoamidoverbindungen leicht zersetzt. Trägt man den frisch

bereiteten Niederschlag jedoch in eine Lösung eines Salzes einer Naphtylaminsulfosäure ein, so spaltet sich die Tetrazoverbindung aus der Diazoamidoverbindung ab und vereinigt sich mit der Naphtylaminsulfosäure zu einem der in den oben genannten Patenten beschriebenen Farbstoffe, während gleichzeitig die betreffende Amidoazosäure regenerirt wird. Trägt man z. B. eine Lösung von so viel Tetrazodiphenylsalz, als 18,4 kg Benzidin entspricht, in eine Lösung von 40 kg amidoazobenzoldisulfosaurem Natron bei Gegenwart von 40 kg essigsaurem Natron ein, so entsteht nach kurzer Zeit ein feiner, bräunlicher Niederschlag einer Diazoamidoverbindung. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaction beendet und alles Tetrazodiphenyl gebunden. Trägt man die so entstandene Verbindung in eine Lösung von 70 kg Naphthionsalz ein und lässt unter Umrühren während 12 Stunden die Einwirkung vor sich gehen, so erhält man eine dunkel gefärbte Reactionsmasse, die sich auf Zusatz von Soda und durch Erwärmen mit gelbrother Farbe auflöst.

Die Lösung enthält neben einander zwei Farbstoffe: das entstandene Congo einerseits und andererseits das regenerirte Säuregelb (amidoazobenzoldisulfosaures Natron). Auf Zusatz von Salzsäure lässt sich die Säure des Congofarbstoffes ausfällen und durch Filtration von der löslichen Amidoazobenzoldisulfosäure trennen. Die ausgefällte Säure wird in das Natronsalz übergeführt und der Farbstoff ausgesalzen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Diazoamidoverbindungen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure oder Amidoazoxyloldisulfosäure combinirt.
2. Verfahren zur Darstellung der in den Patenten Nr. 28753 und Nr. 35615 beschriebenen Farbstoffe durch Einwirkung der nach Patentanspruch 1. erhaltenen Diazoamidoverbindungen, auf α- und β-Naphtylamin und deren Mono- und Disulfosäuren.

Nr. 41510. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Wolle bordeaux und blauschwarz färbenden Azofarbstoffen aus alkylirten Naphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 1. Februar 1887.

Wir haben gezeigt, dass die durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf naphtylaminsulfosaure Salze entstehenden alkylirten Naphtylaminsulfosäuren die Eigenschaft besitzen, mit Tetrazoverbindungen der Diphenylreihe sehr blaurothe Farbstoffe zu bilden, welche Baumwolle direct ohne Beize färben.

Es hat sich nun ergeben, dass auch bei der Herstellung der gewöhnlichen Azofarbstoffe die Einführung der Alkylgruppen in die Naphtylaminsulfosäuren eine grosse Veränderung der Nuancen herbeiführt. Die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Naphtylaminsulfosäure entstehenden gelb bis hochrothen Azofarbstoffe geben bei Ersatz der letzteren durch ihre alkylirten Derivate blauroth bezw. blauschwarz färbende Producte.

Den Gegenstand dieses Patentes bilden einige dieser Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen der Amidoazobenzolsulfosäure, des Paranitranilins und der Amidonaphtalinazobenzolsulfosäuren auf methylirte, äthylirte, butylirte, amylirte oder benzylirte β-Naphtylaminsulfosäuren entstehen.

Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man die Diazoverbindungen in die neutralen oder schwach sauren — organisch sauren — Lösungen der alkylirten Naphtylaminsulfosäuren einträgt und die dabei entstehenden freien Farbstoffsäuren in ihre Alkalisalze überführt.

In Folgendem geben wir eine genaue Darstellungsbeschreibung der einzelnen von uns als werthvoll erkannten Farbstoffe.

I. Diazoazobenzolsulfosäure und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

1. Ein schönes, leicht lösliches, ausserordentlich langsam ziehendes Bordeaux erhält man, wenn die durch Diazotirung von 40 kg Amidoazobenzolsulfosäure mit 10 kg Natriumnitrit und 80 kg Salzsäure von 21° B. entstehende Diazoazobenzolsulfosäure mit einer Lösung von 40 kg methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Natron in 400 Liter Wasser zusammengebracht und so viel essigsaures Natron (ca. 60 kg) zugesetzt wird, bis die Farbstoffbildung vollendet ist.

Darauf neutralisirt man die entstehende blaurothe Farbstofflösung mit freiem Alkali oder Alkalicarbonat, salzt aus, filtrirt ab und trocknet den Farbstoff.

Wendet man an Stelle der alkylirten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure das Alkylirungsproduct der von uns entdeckten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure an, so wird dadurch eine noch blauere Nuance erzielt, doch ist es hier wie bei allen diesen Farbstoffen irrelevant, welche Alkylgruppe hierbei Verwendung gefunden hat.

II. Paradiazonitrobenzol und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

2. Ein sehr luft- und lichtechter, blaurother Farbstoff bildet sich bei der Einwirkung von p-Diazonitrobenzol auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. 40 kg p-Nitranilin werden in 400 Liter Wasser und 100 kg Salzsäure 21° B. gelöst und mit einer Lösung von 20 kg Natriumnitrit versetzt.

Das so gebildete p-Diazonitrobenzolchlorid lässt man darauf in eine wässerige Lösung von 80 kg äthyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron und 70 kg essigsaurem Natron einlaufen; es bildet sich dann ein tief schwarzer Niederschlag, der sich nach dem Versetzen mit Alkali in Wasser löst und durch Aussalzen und Trocknen isolirt werden kann.

III. Diazonaphtalinazobenzolsulfosäure und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

3. Lässt man in derselben Weise wie im Beispiel I. und II. die Diazoverbindung desjenigen Amidoazokörpers, welcher sich bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtylamin bildet und in Ber. 12, 427 beschrieben ist, mit Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure in organisch saurer oder neutraler Lösung zusammenkommen, so bildet sich ein in Wasser sehr leicht löslicher, gut egalisirender Azofarbstoff, der Wolle in saurem Bade schön blauschwarz zu färben vermag.

Zu 50 kg Amidonaphtalinazobenzolsulfosäure sind 40 kg äthyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron erforderlich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einiger Wolle bordeaux und blauschwarz färbender Azofarbstoffe durch Einwirkung der diazotirten Amidoazobenzolsulfosäure, des diazotirten p-Nitranilins und der diazotirten Amidonaphtalinazobenzolsulfosäure auf die methylirten, äthylirten, propylirten, amylirten und benzylirten β-Naphtylaminsulfosäuren.

Nr. 41761. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 21. December 1886.

Wesentlich blauere Farbstoffe und mit denselben Eigenschaften als diejenigen, welche man durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diparadiamine der Diphenylreihe auf Naphtylaminsulfosäuren erhält, bilden sich bei Ersatz der letzteren durch deren alkylirte Derivate.

Man stellt sie am besten in der Weise dar, dass man die wässerigen Lösungen der Tetrazosalze in die in Wasser gelösten Salze der Mono- oder Disulfosäuren der alkylirten α- oder β-Naphtylamine einlaufen lässt und nach dem Abstumpfen etwa vorhandener mineralischer Säuren durch Salze organischer Säuren, z. B. essigsaures Natron, erwärmt.

An Stelle der wässerigen Lösungen lassen sich auch die alkoholischen Lösungen, an Stelle der sulfosauren Salze auch die freien Säuren verwenden, auch gelingt eine Farbstoffbildung bei Anwendung neutraler oder schwach alkalischer Lösungen.

Unter alkylirten Naphtylaminsulfosäuren verstehen wir die Mono- oder Disulfosäuren der methylirten, äthylirten β-Naphtylamine, seien dieselben durch Sulfiren der entsprechenden alkylirten Naphtylamine oder durch entsprechendes Alkyliren der Naphtylaminsulfosäuren (siehe unser Patent Nr. 41506) erhalten.

In Folgendem wollen wir an Beispielen das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe erläutern:

I. Farbstoff aus Benzidin und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

Einen schönen blaurothen Farbstoff erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenylsalzen auf Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

50 kg schwefelsaures Benzidin werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und zu der mit Eis gekühlten Lösung 25 kg Natriumnitrit, in 100 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen lassen. Es bildet sich dann das Tetrazodiphenylchlorid.

Diese Lösung setzen wir darauf zu einer wässerigen Lösung von 90 kg methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Natron, fügen 150 kg essigsaures Natron hinzu und wärmen das Gemisch langsam an. Es bildet sich dann die Farbstoffsäure des neugebildeten Farbstoffes als ein schwarzer, in Wasser schwer löslicher, in der Wärme schmelzender Niederschlag, der sich auf Zusatz von Alkalien mit schöner blaurother Farbe löst und durch Aussalzen, Abpressen und Trocknen in Form eines schwarzbraunen Pulvers isolirt werden kann. Derselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, färbt Baumwolle im alkalischen Bade schön bläulichroth und unterscheidet sich sehr wesentlich von dem entsprechenden, durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtylamin-β-monosulfosäure entstehenden, in Wasser unlöslichen, technisch werthlosen Farbstoff.

II. Farbstoff aus Tolidin und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Einen ausserordentlich klaren, blaurothen Farbstoff von Safraninnuance erhält man bei der Einwirkung von Tetrazoditolylchlorid auf äthylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Derselbe färbt Baumwolle direct ohne Beize so klar und blauroth wie bläuliches Safranin und unterscheidet sich von dem entsprechenden, im Handel unter dem Namen δ-Purpurin 5 B. bekannten Farbstoff aus der nicht alkylirten δ-Säure sowohl durch seine viel blauere Nuance, wie durch seine noch grössere Echtheit gegen Säuren.

Das Verfahren zur Herstellung desselben schliesst sich der im Beispiel 1. ausführlich beschriebenen Methode vollkommen an.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen, durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Benzidins oder Tolidins auf die methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäuren.

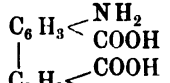
Nr. 41819. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther.

Dr. L. Paul in Fürstenberg a. Oder.

Vom 5. October 1886.
(Uebertragen auf Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel.)

Die Erfindung bezweckt die technische Verwerthung des bisher unbenutzt gebliebenen Phenanthrens.

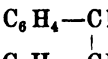
Das Phenanthren geht mit Leichtigkeit in Benzidinabkömmlinge über. Die hierbei in Betracht kommenden Körper sind die α- und β-Derivate der m-Diamidodiphensäure:

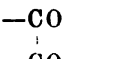


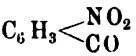
m-Diamidodiphensäure

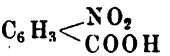
und deren Aether. Die Trennung der α- und β-Derivate wurde unterlassen. Die Darstellungsweise der m-Diamidodiphensäure ist bekannt (Schultz und Anschütz, Ann. **196**, 1 ff.; Graebe, Ann. **167**, 144; Struve, Ber. **10**, 75; Hummel, Ann. **193**, 133; Schultz, Ann. **203**, 95).

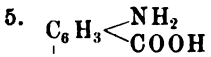
Bisher wurde mit Erfolg die von Schultz, Ann. **196**, 1 ff. beschriebene Methode angewendet:

1. 
Phenanthren

2. 
Phenanthrenchinon

3. 
Dinitrophenanthrenchinon

4. 
Dinitrodiphensäure

5. 
Diamidodiphensäure

Dass die von Griess, Ber. 7, 1509 bis 1512 und Beilstein, 2, 1560, beschriebene Methode, betreffend die Ueberführung der m-Nitrobenzoësäure in m-Diamidodiphensäure im Sinne der Benzidinbildung aus Nitrobenzol zu gleichem Ziele führt, ist selbstverständlich.

Die auf diese oder andere Weise erhaltene m-Diamidodiphensäure kann nach bekannten Methoden diazotirt und mit Aminen und Phenolen zu Azofarben gekuppelt werden. Von technischer Wichtigkeit erscheinen folgende Kuppelungen:

Aus Tetrazoverbindungen der m-Diamidodiphensäure und deren Methyl- und Aethyläther mit:

a) α- und β-Naphtylamin;

b) α- und β-Naphtol entstehen unlösliche Verbindungen, die durch Sulfiren wasserlöslich gemacht werden können;

c) β-Naphtol-α-monosulfosäure entsteht ein Wolle röthlichorange färbender Farbstoff;

d) β-Naphtol-β-monosulfosäure entsteht ebenfalls ein Orange, aber blaustichiger als das vorhergehende;

e) β-Naphtol-γ-disulfosäure (G-Salz) entsteht ein gelbstichiges Scharlach. Während diese Farbe aus der freien Tetrazodicarbonsäure in alkalischer Lösung sich nicht aussalzen lässt, sondern nur in saurer, fallen die aus den Aethern erzeugten Farbstoffe gewöhnlich schon beim Kuppeln zum grössten Theile aus, vollkommen jedoch durch geringe Mengen Salzwasser. Diese Farbe dient somit zur Erkennung und Charakterisirung der freien Tetrazodicarbonsäure und deren Aether;

f) β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) entsteht ein blaustichiges Scharlach;

g) Naphthionsäure entsteht ein dem Congoroth ähnlicher Farbstoff, nur etwas gelbstichiger, der Baumwolle im alkalischen Bade färbt;

h) β-Naphtylaminsulfosäure entstehen rothorange Farbstoffe, die ebenfalls Baumwolle im alkalischen Bade färben;

i) α-Naphtol-α-monosulfosäure entsteht ein dem Carmoisin ähnlicher Farbstoff;

k) α-Naphtol-α-monosulfosäure und Naphthionsäure entsteht ein Wolle im essigsauren Bade bordeaux, Baumwolle dagegen im alkalischen Bade violett färbender Farbstoff;

l) Diphenylamin und Homologen entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff. Die Kuppelungen mit Naphtol und dessen Sulfosäuren werden in alkalischer Lösung, die mit Naphtylaminsulfosäuren in essigsaurer Lösung vollzogen.

Beispiele:

1. 10 kg m-Diamidodiphensäure werden in 100 kg Wasser angerührt und durch Zusatz von 16,5 kg Salzsäure (33 Proc.) gelöst. Darauf lässt man langsam eine Lösung von 5,2 kg Nitrit unter Rühren einlaufen, wobei die Temperatur auf ca. 5° durch Eiszusatz gehalten wird. Nach einigem Stehen lässt man die so erhaltene Tetrazodiphenyldicarbonsäure in eine Lösung von 26 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) in 100 kg Wasser und 3 kg Ammoniak (10 Proc.) einlaufen. Der so gebildete Farbstoff wird nach einiger Zeit ausgesalzen und event. unter Zusatz von etwas Natronlauge umgelöst.

2. 10 kg Diamidodiphensäure werden wie oben diazotirt und in eine Lösung von 18,2 kg naphthionsaurem Natron und 4 kg essigsaurem Natron in 200 kg Wasser einlaufen gelassen. Nach 24stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure abfiltrirt, von Neuem in Wasser angerührt, unter Zusatz von Ammoniak gelöst und ausgesalzen.

3. 10 kg Diamidodiphensäure werden in 10 kg Wasser unter

Zusatz von 16,5 kg Salzsäure gelöst und, wie oben angegeben, mit der Maassnahme, dass von aussen gekühlt wird, diazotirt. Nach einigem Stehen scheidet sich die Tetrazoverbindung nahezu vollkommen aus. Dieselbe wird abfiltrirt und in etwas kaltem Spiritus angerührt und danach in eine Lösung von 12,6 kg Diphenylamin in der 20fachen Menge Spiritus und der 7fachen Menge Salzsäure langsam eingetragen. Die Reaction ist ziemlich heftig und muss durch Kühlung von aussen dafür gesorgt werden, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Nach 12stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure abfiltrirt und durch Kochen mit vielem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, event. filtrirt und danach ausgesalzen. Der Farbstoff ist nur für Baumwolle zu verwenden, kann aber durch Sulfiren wasserlöslicher und für Wolle brauchbar gemacht werden.

4. Ersetzt man die in den vorigen Beispielen zur Anwendung gekommene m-Diamidodiphensäure durch die äquivalente Menge salzsauren Methyl- oder Aethyläthers, so erhält man in der Nuance ähnliche Farben, die sich aber namentlich durch ihre grössere Schwerlöslichkeit, Nichtveränderlichkeit durch Essigsäure und grössere Echtheit, namentlich auf Baumwolle, von den Farben der freien Säure (Beispiele 1. bis 3.) vortheilhaft unterscheiden.

Darstellung der Diamidodiphensäureäther.

Um zu den Aethern der Diamidodiphensäure zu gelangen, kann man 1. die Säure selbst nach bekannten Methoden ätherificiren, oder 2. so verfahren, dass man den nach den Angaben von Schultz oder sonst einer bekannten Methode erhaltenen Dinitrodiphensäureäther reducirt.

Ebenso kann man die Diphensäure nach Hummel, Ann. **193**, 133, ätherificiren. Der Aether wird nitrirt und danach wie oben unter 2. reducirt.

Beispiele:

1. Feingeriebene m-Diamidodiphensäure oder deren salzsaures Salz werden in Methylalkohol suspendirt und trockenes salzsaures Gas eingeleitet. Es tritt Lösung ein und Erwärmung.

Nach der Sättigung destillirt man den grössten Theil des Methylalkohols ab und giesst die Masse in Wasser. Nach einigem Stehen werden die in Salzsäure unlöslichen Producte abfiltrirt und ausgewaschen. Dieselben sind auch in Soda und Ammoniak unlöslich und lassen sich nicht diazotiren. Wahrscheinlich sind es Producte, welche nicht allein durch Aetherificirung der COOH-Gruppe, sondern durch weiteren Eintritt der CH_3-Gruppe in die NH_2-Gruppe entstanden sind. Das salzsaure Filtrat enthält die salzsauren Salze der m-Diamidodiphensäure und deren Methyläther. Man verdampft die Lösung beinahe zur Trockne und versetzt die concentrirte Lösung mit Ammoniak. Während die m-Diamidodiphensäure als Ammoniaksalz in Lösung bleibt, fällt der

Methyläther in Form kleiner Oeltröpfchen aus, die sich nach einigem Stehen zu einer dicken, harzigen Masse zusammenballen. Man giesst die klare Lösung ab und wäscht den Rückstand mit etwas Wasser aus. Derselbe ist leicht in Alkohol und Salzsäure löslich. Auf Zusatz von Aether fällt der Methyläther in Form einer weissen, harzigen Masse aus. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch einen Zusatz von Salzsäure gefällt, wobei sich das salzsaure Salz krystallinisch abscheidet.

2. Der nach der Methode von Schultz erhaltene Methyläther der Dinitrodiphensäure, der in reinem Zustande eine hellgelbe, aus Alkohol in ziemlich grossen Krystallen zu erhaltende, bei 158 bis 160° schmelzende Masse darstellt, wird in Alkohol suspendirt und bis zur Lösung erwärmt.

Man versetzt darauf die alkoholische Lösung mit ca. $^1/_4$ des Volumens concentrirten Ammoniaks und leitet unter Erwärmen Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die Masse hat sich durch gelösten Schwefel hellgelb gefärbt.

Man destillirt jetzt den Alkohol bis auf ein geringes Volumen ab und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Nach dem Verdampfen des Restes Alkohol scheidet sich der Aethyläther wie der Methyläther als gelbe, harzige Masse ab. Man verdünnt jetzt mit etwas Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und erwärmt einige Zeit. Wird jetzt vom zusammengeballten Schwefel abfiltrirt, so scheidet sich das salzsaure Salz des Aethyläthers beim Erkalten als krystallinische Masse ab. Die Eigenschaften des Aethyläthers gleichen denen des Methyläthers, nur scheint ersterer in seinen Verbindungen schwerer löslich zu sein als der letztere.

3. Die Aether der Dinitrodiphensäure können auch dadurch erhalten werden, dass man die nach Hummel, Ann. 193, erhaltenen Aether der Diphensäure nitrirt. Wird z. B. der nach Hummel erhaltene Aethyläther mit der vierfachen Menge concentrirter Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt, so wird nach dem Eingiessen in Wasser und dem späteren Umkrystallisiren der Aethyläther der Nitrodiphensäure als hellgelbe, bei 158 bis 160° schmelzende Masse erhalten, die nach Beispiel 2. weiter reducirt werden kann.

Patentansprüche:

1. Combination der Tetrazoverbindungen der m-Diamidodiphensäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther mit:
   a) α- und β-Naphtylamin,
   b) α- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren,
   c) α- und β-Naphtol,
   d) α- und β-Naphtolmonosulfosäuren,
   e) β-Naphtoldisulfosäuren (R- und G-Salz),
   f) Diphenylamin.
2. Löslichmachen der unlöslichen Farbstoffe durch Sulfiren.

Nr. 42006. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidodiphenylbasen.

Joh. Rud. Geigy in Basel.

Vom 21. Mai 1887.

Beispiel: Man löst 21,2 kg Azobenzol-p-kresol in ca. 5 Thln. Alkohol, giebt zur Salzbildung eine Lösung von 4 Thln. Aetznatron zu und erhitzt mit 5 kg Chlormethyl einige Stunden auf 100°. Dann wird der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit 20 kg Zinnsalz versetzt.

Es scheidet sich sofort das Zinndoppelsalz der neuen unsymmetrisch substituirten Diphenylbase aus, aus dem die salzsaure Base auf bekannte Weise gewonnen werden kann. Dieselbe hat die Formel:

$$HCl\,NH_2\,C_6H_4 — C_6H_2\,CH_3\,OCH_3\,NH_2\,HCl,$$

ist leicht löslich, während das Sulfat schwer löslich ist. Die Base krystallisirt in Nädelchen und schmilzt bei 82°.

Ganz analog erhalten wir aus o-Azotoluol-p-kresol eine Base von der Formel:

$$NH_2\,CH_3\,C_6H_3 — C_6H_2\,NH_2\,OCH_3\,CH_3,$$

die sich ölig aus Lösungsmitteln ausscheidet.

Lässt man nach obigem Beispiel auf Azobenzol-p-kresol bezw. Azotoluol-p-kresol statt Chlormethyl das Aethylchlorid oder Aethylbromid einwirken und verfährt im Weiteren nach Angabe, so erhält man die salzsauren Salze zweier neuen Basen. Beide Basen krystallisiren aus Wasser in Nädelchen; erstere schmilzt bei 103 bis 104°, letztere bei 75°.

Wir verwenden diese Basen zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen, welche Baumwolle direct anfärben.

Patentanspruch: Herstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidodiphenylbasen durch Methylirung oder Aethylirung von Azobenzol-p-kresol bezw. Azotoluol-p-kresol und Umlagerung in Phenyltolyl- bezw. Ditolylbasen.

Nr. 42011. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von blauen Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin einerseits und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 22. Februar 1887.

Die aus den Veröffentlichungen (Ber. 17, 343, 603, 876, 1350, R 525, und 18, R 627) bekannt gewordene Reihe der Azofarbstoffderivate des Paraphenylendiamins ist bisher technisch unverwerthet geblieben. Nach neueren Beobachtungen besitzen jedoch einzelne bisher nicht dargestellte Glieder dieser Reihe in ausgezeichnetem Grade die Eigen-

schaft, Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln intensiv luft-, licht- und seifenecht zu färben.

Es sind dies folgende Diazoverbindungen oder Combinationen des Tetrazophenyls mit:

a) 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure (der Piria'schen Naphthionsäure entsprechend), färbt Baumwolle röthlich blau; die Färbung ist beständig gegen verdünnte Essigsäure und wird durch Natronlauge rein blau;

b) 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure (wie vorstehend unter a) und 1 Mol. β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) färbt Baumwolle blau, wird weder durch Essigsäure noch durch Natronlauge verändert.

Zur Darstellung der genannten Farbstoffe geht man von dem Griess'schen Amidodiazobenzol (Ber. 17, 603) oder zweckmässiger von der acetylirten Diazoverbindung, dem Nietzki'schen Diazoacetanilid (Ber. 17, 343), der Diazoverbindung des Monoacetylparaphenylendiamins aus und lässt zunächst diese Diazoverbindung auf je 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure einwirken. Wendet man die acetylirte Diazoverbindung an, so erhält man entsprechend acetylirte Amidoazoverbindungen, aus welchen man dann die Acetylgruppe durch Kochen mit kaustischen Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure eliminirt. Die so erhaltene Amidoazoverbindung, welche im Nachstehenden als p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure bezeichnet werden soll, wird dann diazotirt und mit 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure oder β-Naphtol-α-disulfosäure combinirt.

Zur Darstellung der unter b) genannten Farbstoffcombination kann man indessen auch zuerst die β-Naphtol-α-disulfosäure in den bereits bekannten Amidoazofarbstoff, die p-Amidobenzolazo-β-naphtol-α-disulfosäure (Ber. 17, 343, 603) überführen, diesen Farbstoff dann diazotiren und schliesslich auf 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure einwirken lassen.

Die specielle Darstellungsweise erläutern nachstehende Beispiele:

I. Darstellung der p-Amidobenzolazo-α-monosulfosäure aus dem Diazoacetanilid.

15 kg Acetylparaphenylendiamin (p-Amidoacetanilid) werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure (32 Proc.), 200 kg Wasser und 200 kg Eis gelöst. Zu dieser Lösung setzt man 7 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser gelöst hinzu, rührt 1 Stunde lang und trägt dann die Lösung des entstandenen Diazoacetanilids in eine Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure und 30 kg calcinirter Soda in 2000 kg Wasser ein.

Die α-Naphtol-α-monosulfosäure wendet man zweckmässig in der Form ihrer Lösung an, wie man solche durch Umsetzung der Diazonaphthionsäure erhält, und bestimmt deren Gehalt durch Titration mit Diazobenzol in bekannter Weise.

Nach 24 stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, die Mischung darauf ausgekocht und erkalten gelassen. Der krystallinisch ausgeschiedene Azokörper wird dann filtrirt, gepresst und noch feucht weiter verarbeitet.

Zur Abtrennung der Acetylgruppe werden je 40 kg der in dem Pressteig enthaltenen trockenen Verbindung mit 60 kg Natronlauge (40° B.) und 500 kg Wasser mehrere Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, bis eine Probe nach dem Diazotiren und Uebersättigen mit Soda eine rein blaue Färbung annimmt.

II. Darstellung der blauen Diazoverbindung aus p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure (Combination a).

Die p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure wird nach dem Erkalten ihrer wie vorstehend erhaltenen alkalischen Lösung und Verdünnen durch 120 kg Salzsäure (20° B.) gefällt und mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt; zur vollständigen Bildung der Diazoverbindung wird die Mischung 24 Stunden bei 0° gerührt. Hierauf wird die Diazoverbindung in eine Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, 60 kg calcinirter Soda in 1000 kg Wasser eingetragen. Aus der entstehenden violetten Lösung wird der Farbstoff nach 24 Stunden mit Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

III. Darstellung der p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure aus dem Amidodiazobenzol.

18 Gewichtstheile salzsaures Paraphenylendiamin werden in 600 Gewichtstheilen Wasser gelöst; zur Lösung giebt man 50 Gewichtstheile krystallisirtes Natriumacetat, 100 Gewichtstheile Eisessig und 100 Gewichtstheile Eis. Man diazotirt mit einer Lösung von 7 Gewichtstheilen Natriumnitrit (in der dreifachen Menge Wasser gelöst). Die Mischung nimmt vorübergehend eine grünliche Färbung an.

Man prüft von Zeit zu Zeit eine Probe durch Zusatz von Bichromat auf Paraphenylendiamin, welches sich durch eine Grünfärbung zu erkennen giebt.

Nach etwa einer halben Stunde ist Paraphenylendiamin nicht mehr auf diese Weise nachweisbar. Die gelbliche Lösung des Diazokörpers bringt man hierauf zu einer Lösung von 25 Gewichtstheilen α-Naphtol-α-monosulfosäure und 120 Thln. calcinirter Soda in 2500 Gewichtstheilen Wasser.

Nach 24 Stunden wird der Amidoazofarbstoff durch Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure, darin bestehend, dass man Diazoacetanilid

(die Diazoverbindung des Monoacetylparaphenylendiamins) mit α-Naphtol-α-monosulfosäure combinirt und darauf die Acetylgruppe durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren abspaltet.

2. Verfahren zur Darstellung der unter 1. genannten Amidoazoverbindung durch Combination des p-Amidodiazobenzols (Griess, Ber. 17, S. 607) mit α-Naphtol-α-monosulfosäure.
3. Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die unter 1. genannte p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure diazotirt und mit α-Naphtol-α-monosulfosäure bezw. mit β-Naphtol-α-disulfosäure combinirt.
4. Verfahren zur Darstellung des nach dem Verfahren 3. erhältlichen blauen Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man den Amidoazofarbstoff aus p-Amidobenzol und β-Naphtol-α-disulfosäure (Ber. 17, S. 608) diazotirt und mit α-Naphtol-α-monosulfosäure combinirt.

Nr. 42021. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der in dem Patente Nr. 39925 charakterisirten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gemäss den in den Patenten Nr. 28753, 35615 und 38802 beschriebenen Methoden.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 15. April 1886.

Aus der in der Patentschrift 39925 charakterisirten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure lassen sich durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Farbstoffe erhalten, welche ebenso, wie die Producte des Patentes Nr. 28753 und 35615, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direct roth färben, sich aber vor den entsprechenden Producten der bisher bekannten β-Naphtylaminsulfosäure durch die Schönheit ihrer Farbe auszeichnen. Der aus Tetrazodiphenyl gewonnene Farbstoff unterscheidet sich insbesondere von dem mit der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-monosulfosäure erhaltenen isomeren Körper dadurch, dass er in Wasser löslich ist.

Erfinder stellen diese Farbstoffe in folgender Weise her:

1. Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

50 kg Benzidinsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und mit Hülfe einer wässerigen Lösung von 24,7 kg Natriumnitrit diazotirt. Es bildet sich Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man darauf langsam zu 79 kg in Wasser fein suspendirter β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure laufen, stumpft die freie mineralische

Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron, Ammoniak oder Soda ab und erhält dann nach kurzem Stehen oder Anwärmen einen rothen Niederschlag, der durch Neutralisiren mit Natronlauge oder Soda in sein Natronsalz übergeführt wird. Beim Erkalten fällt der Farbstoff quantitativ als rothes Pulver aus. Er färbt Baumwolle im Seifenbade feurig gelblichroth.

2. Farbstoff aus Tetrazoditolyl und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Ersetzt man in Beispiel 1. das Benzidinsulfat durch die äquivalente Menge Tolidinsulfat oder irgend ein anderes Tolidinsalz, verfährt aber im Uebrigen genau so, dann erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle im Seifenbade direct prachtvoll bläulichroth färbt.

3. Farbstoff aus Diamidodiphenoläther und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Einen noch blaueren rothen Farbstoff von Saffraninnuance erhält man bei Ersatz von Tolidin in Beispiel 2. durch die äquivalente Menge Diamidodiphenoläther.

Das Verfahren zur Herstellung dieses Farbstoffes lehnt sich vollkommen an die in der Patentschrift 38802 unter c) ausführlich beschriebene Methode an.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung ungebeizte Baumwolle direct färbender rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass an Stelle der in der Patentschrift 28753, 35615 und 38802 angegebenen Sulfosäuren des β-Naphtylamins die in der Patentschrift 39925 beschriebene neue β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gesetzt wird.

Nr. 42227. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodibenzolazodiphenyl und dergleichen und Resorcin, Orcin und Naphthionsäure.

Eduard Kegel in Leipzig.

Vom 8. März 1887.

(Uebertragen auf Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel.)

Durch Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetrazodiphenyl erhält man (analog der Bildung des Amidoazobenzols) das Diamidodibenzolazodiphenyl,

$$C_6H_4N = NC_6H_4NH_2$$
$$C_6H_4N = NC_6H_4NH_2,$$

dessen salzsaures Salz stahlblaue Nädelchen bildet.

Nimmt man statt Anilin dessen Homologe, Toluidin, Xylidine und Cumidine, so erhält man in gleicher Weise die Homologen des Diamidobenzolazodiphenyls.

Durch Anwendung eines Gemisches obiger Basen, z. B. Anilin und Toluidin etc., erhält man auch gemischte Verbindungen. Diese so erhaltenen Diamidoazobasen lassen sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in ihre Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Resorcin in alkalischer oder neutraler Lösung combinirt, scharlachrothe Farbstoffe von um so blauerer Nuance geben, je höher der Kohlenstoffgehalt der Basen ist.

Die entstehenden Farbstoffe sind unlöslich in Wasser, Säuren und kohlensauren Alkalien, lösen sich in freiem Alkali leicht auf und färben Baumwolle im alkalischen Bade wasch- und seifenecht roth.

Statt Resorcin kann auch Orcin verwendet werden.

Wenn man die aus der Kuppelung von Tetrazodiphenyl mit Anilin, Toluidin, Xylidin und Cumidin erhaltenen Diamidoazokörper von Neuem diazotirt und zuerst mit 1 Mol. Naphthionsäure zu einer intermediären Verbindung combinirt und diese dann mit 1 Mol. Resorcin oder Orcin weiter verbindet, so gelangt man zu gemischten Verbindungen.

Beispiel: Das aus 28 kg schwefelsaurem Benzidin als Paste erhaltene Diamidodibenzolazodiphenyl wird mit 300 Liter Wasser und 50 kg concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmälig mit so viel gelöstem Natriumnitrit versetzt, bis eine Spur freier salpetriger Säure nachweisbar ist.

Hat man zur völligen Diazotirung 14 kg Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die Lösung der Tetrazoverbindung in eine kalte Lösung von 22 kg Resorcin oder 28 kg Orcin in 200 Liter Wasser und 25 kg Soda einlaufen.

Der Farbstoff scheidet sich als rothbrauner feiner Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und direct als Paste verwendet oder umgelöst mit Kalk gereinigt und behutsam getrocknet werden kann.

Die gemischten Farbstoffe stellt man in folgender Weise dar: z. B. das Tetrazodibenzolazodiphenyl, wie oben erhalten, lässt man in eine Lösung von 31,8 kg krystallisirtem Natriumnaphthionat und 46 kg Natriumacetat in 150 Liter Wasser einlaufen; dann fügt man eine Lösung von 11 kg Resorcin oder 14 kg Orcin in 100 Liter Wasser hinzu, lässt einen Tag stehen oder erwärmt einige Stunden auf 30 bis 50° C. oder neutralisirt mit Soda. Der gebildete Farbstoff wird dann abfiltrirt, gewaschen und eventuell gereinigt und getrocknet.

Patentansprüche:

1. Combination der folgenden Tetrazokörper:

Tetrazodibenzolazodiphenyl, Tetrazobenzolxylolazodiphenyl,
Tetrazoditoluolazodiphenyl, Tetrazobenzolcumolazodiphenyl,
Tetrazodixylolazodiphenyl, Tetrazotoluolxylolazodiphenyl,
Tetrazodicumolazodiphenyl, Tetrazotoluolcumolazodiphenyl,
Tetrazobenzoltoluolazodiphenyl, Tetrazoxylolcumolazodiphenyl

mit 2 Mol. Resorcin oder Orcin.

2. Combination der unter Patentanspruch 1. genannten Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Resorcin oder Orcin.

Nr. 42270. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Azofarbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 8. October 1886.

Wird die Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Schmelzen von Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron entsteht, mit Diazobenzol, p-Diazobenzolsulfosäure, α-Diazonaphtalin oder α-Diazonaphtalinsulfosäure combinirt, so entstehen gelbbraune oder rothbraune Farbstoffe, welche von Wolle in saurem Bade aufgenommen werden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht einfach darin, dass man in eine alkalische Lösung von 26 Thln. Natronsalz der Dioxynaphtalinsulfosäure Lösungen der oben genannten Diazoverbindungen einlaufen lässt, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die theoretisch berechneten Mengen Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminsulfosäure dargestellt worden sind.

Es kommen dabei zur Anwendung:

Anilin	9 Thle.	α-Naphtylamin . . .	14 Thle.
Sulfanilsäure . . .	17 „	α-Naphtylaminsulfosäure	26 „

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelbbraunen und rothbraunen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen aus Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin und α-Naphtylaminsulfosäure mit der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 42261 combinirt.

Nr. 42304. Cl. 22. Neuerung an dem durch Patent 40571 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen.

Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo (Staat New York, U. S. A.).

Zusatzpatent zu Nr. 40571. — Vom 28. Januar 1886.

I.

Die rothen Farbstoffe, die in dem Patente Nr. 40571 erwähnt sind, können auch in folgender Weise dargestellt werden:

Anstatt erst die Naphtoldisulfosäure darzustellen und diese mit Diazoverbindungen zusammenzuschliessen, verfährt man wie folgt:

Die in dem Hauptpatente angeführte Naphtylamindisulfosäure (durch Sulfiren von Naphtylaminsulfosäure S erhalten) wird mit Diazoverbindungen zusammengeschlossen. Die erhaltenen Amidoazokörper werden diazotirt und mit kochender verdünnter Schwefelsäure in Naphtolverbindungen (oben erwähnte Farbstoffe) übergeführt.

II.

Den in demselben Patente erwähnten gelben Farbstoff (Brillantgelb) erhält man auch durch Nitriren eines Salzes der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten Naphtolmonosulfosäure S.

Beispiel unter I.

121 kg Xylidin werden in 300 kg Salzsäure von 20° B. und 1000 kg Wasser gelöst.

Diese Lösung wird auf ca. 4° C. abgekühlt und 70 kg Nitrit (in 4 Thln. Wasser gelöst) werden langsam eingetragen.

Das gebildete Diazoxylol lässt man in eine Lösung von 350 kg Natriumsalz der Naphtylamindisulfosäure (gelöst in Wasser) einlaufen.

Nach 24stündigem Stehen werden 150 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und nach Abkühlung auf 4 bis 6° C. wird mit 70 kg Nitrit (in 4 Thln. Wasser gelöst) diazotirt. Die fertige Diazoverbindung lässt man in kochendes Wasser einlaufen, welches mit 150 kg Schwefelsäure von 50° C. angesäuert ist. Sowie die Diazoverbindung in das kochende Wasser einläuft, bildet sich derselbe rothe Farbstoff, welcher entsteht, wenn die im Patente 40571 beschriebene neue Disulfosäure mit Diazoxylol combinirt wird.

Auf dieselbe Weise können verschiedene schöne rothe Farbstoffe erhalten werden, wenn anstatt mit Xylidin mit folgenden Körpern combinirt wird:

Anilin, Toluidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Amidoazobenzol und den Sulfosäuren dieser Körper.

Beispiel unter II.

100 kg Natronsalz der im Patente Nr. 40571 beschriebenen Naphtolmonosulfosäure S werden in 1000 kg Wasser gelöst, dann werden 28,5 kg Nitrit dazu gegeben und langsam 300 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen; die gebildete Nitrosoverbindung scheidet sich aus. Nach einiger Zeit werden 70 kg Salpeter nach und nach dazu gemischt und nach einigen Stunden im Wasserbade erwärmt.

Das gebildete Natriumsalz des Brillantgelbs scheidet sich beim Kaltwerden aus.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung der im Patente Nr. 40571 erwähnten rothen

Farbstoffe in der Weise, dass man die durch Sulfiren von Naphtylaminsulfosäure S erhaltene Naphtylamindisulfosäure mit Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Amidoazobenzol und deren Sulfosäuren zusammenschliesst, das Product diazotirt und dann mit kochender verdünnter Schwefelsäure in die erwähnten rothen Farbstoffe überführt.

2. Die Darstellung des im Patente Nr. 40571 erwähnten gelben Farbstoffes durch Nitriren eines Salzes der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten Naphtolmonosulfosäure.

Nr. 42382. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffes aus Naphthionsalz.

H. Wichelhaus und C. Krohn in Berlin.

Vom 1. Juni 1887.

Zur Darstellung des Farbstoffes werden 2 Mol. Naphthionsalz mit 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction beendet. Es entsteht das saure Natriumsalz der Amidoazonaphtalindisulfosäure nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix} + NaNO_2 + H_2SO_4$$
$$= C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}N{=}NC_{10}H_5\!<\!\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix}\\SO_3H\end{matrix} + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Man setzt zur Ueberführung in das neutrale Salz die berechnete Menge Soda zu und kann die Lösung dann sofort zum Färben benutzen; auch kann man den Farbstoff in fester Form erhalten durch Aussalzen oder Eindampfen.

Das neutrale amidoazonaphtalindisulfosaure Natrium färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle ziegelroth. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus.

Patentanspruch: Darstellung eines Farbstoffes durch Einwirkung von 1 Mol. verdünnter Säure auf die wässerige Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit und 2 Mol. Naphthionsalz.

Nr. 42440. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 41957.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 5. October 1886.

Die Diazoverbindung der in der Patentschrift Nr. 41957 beschriebenen mit III. bezeichneten α-Naphtylamindisulfosäure, deren

Kalksalz in 85procentigem Sprit unlöslich ist, liefert mit Naphtolen und Naphtolsulfosäuren brauchbare Azofarbstoffe.

Unter diesen sind jedoch nur die mittelst der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure, R-Salz, sowie α- und β-Naphtylamin zu gewinnenden einer technischen Verwerthung fähig, da der Farbstoff mit β-Naphtol nicht vollständig, diejenigen mit α-Naphtol-α-monosulfosäure und G-Salz durch Kochsalz aber überhaupt nicht ausfällbar sind.

Die Darstellung und die Eigenschaften der werthvolleren Farbstoffe sind folgende:

I. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III. und der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Man löst 100 kg Natronsalz der neuen Säure III. in 600 Liter Wasser, versetzt mit 140 kg Salzsäure, kühlt mit Eis auf 10° ab und lässt dann langsam 21 kg in Wasser gelöstes salpetrigsaures Natron zulaufen, wodurch die früher beschriebene, gelb gefärbte, kleisterartige Diazoverbindung entsteht.

Nach mehrstündigem Umrühren lässt man diese zu einer Auflösung von 72 kg β-naphtol-β-monosulfosaurem Natron fliessen, wobei die Lösung durch Soda alkalisch gehalten wird. Man erhält einen schleimigen Farbbrei, aus welchem sich der entstandene Azofarbstoff durch Kochsalz ausfällen lässt; die weitere Verarbeitung geschieht nach bekannten Methoden. Der Farbstoff ist in heissem Wasser leicht löslich und färbt Wolle in saurem Bade rein blaustichig scharlach.

II. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III. und R-Salz.

Die wie oben beschrieben dargestellte Diazoverbindung der neuen Säure III. lässt man langsam zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Auflösung von 100 kg R-Salz fliessen.

Der entstandene Farbstoff scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz völlig ab und wird in üblicher Weise fertig gemacht. Er färbt Wolle in saurem Bade schön blauroth.

III. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III. und α-Naphtylamin.

Man setzt zu der aus 100 kg α-naphtylamindisulfosaurem Natron bereiteten Diazoverbindung eine Auflösung von 41 kg α-Naphtylamin in 34 kg Salzsäure und ca. 500 Liter Wasser, giebt dann eine zur Umsetzung der freien Salzsäure genügende Menge essigsaures Natron zu und lässt zwei Tage lang stehen. Der entstandene Azofarbstoff scheidet sich vollständig ab und wird durch Abfiltriren gewonnen.

In heissem Wasser ist er leicht löslich und färbt Wolle in saurem Bade schön rothbraun.

REFAF... UN... OF CA...

IV. Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III. und β-Naphtylamin.

Man verfährt wie oben. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade gelbbraun.

Zum Vergleiche seien die Eigenschaften der entsprechenden Farbstoffe aus der Freund'schen Naphtylamindisulfosäure und des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren, das durch Sulfuriren von α-Naphtylamin mit 3 Thln. 20 procentiger rauchender Schwefelsäure bei 110° erhalten wurde, denjenigen der oben beschriebenen Farbstoffe gegenübergestellt.

1. Farbstoffe aus Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure.

a) Die Freund'sche Säure liefert mit Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure einen ponceaufärbenden Azofarbstoff, der sich leicht aussalzen und umlösen lässt. Die Ausbeute blieb trotz vieler Versuche gering. Die Nuance der auf Wolle in saurem Bade erzielten Farbe entspricht etwa derjenigen, die man mit Echtroth erhält.

b) Das Gemenge der α-Naphtylamindisulfosäuren giebt mit Schäffer'scher Säure einen mit Kochsalz schmierig ausfallenden Azofarbstoff, der Wolle in saurem Bade sehr schmutzig braunroth färbt. Die Ausbeute an Farbstoff ist schlecht.

c) Unsere Säure III. liefert mit Schäffer'scher Säure einen sehr rein blauponceau, etwa der Marke 5 R entsprechend, färbenden Azofarbstoff in quantitativer Ausbeute.

2. Farbstoffe aus R-Salz.

a) Die Freund'sche Säure giebt mit R-Salz einen Azofarbstoff, der sich schon ohne Zusatz von Salz ausscheidet und Wolle in saurem Bade rein blaustichig roth, jedoch nicht so blaustichig wie der Farbstoff aus Diazonaphthionsäure und der entsprechenden α-Naphtolmonosulfosäure färbt.

b) Das Gemenge der α-Naphtylamindisulfosäuren liefert mit R-Salz einen durch Kochsalz fällbaren, Wolle in saurem Bade schmutzig blaurothfärbenden Azofarbstoff. Die Ausbeute ist schlecht.

c) Die α-Naphtylamindisulfosäure III. giebt mit R-Salz einen rein blauroth, viel blaustichiger als der oben erwähnte Farbstoff aus Diazonaphthionsäure und α-Naphtolmonosulfosäure, färbenden Azofarbstoff in quantitativer Ausbeute.

3. Farbstoffe aus α-Naphtylamin.

a) Die Diazoverbindung der Freund'schen Säure bildet mit α-Naphtylamin eine kirschroth gefärbte Lösung, aus der sich die Amidoazoverbindung weder direct noch auf Zusatz von Kochsalz ausscheiden lässt.

b) Die Diazoverbindung des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren verbindet sich mit α-Naphtylamin zu einer schon ohne Zusatz von Salz nahezu, mit etwas Salz vollständig ausfallenden, in Lösung violett aussehenden Amidoazoverbindung, welche Wolle in saurem Bade dunkel gelbbraun färbt.

c) Die Diazoverbindung der α-Naphtylamindisulfosäure ergiebt mit α-Naphtylamin eine schon ohne Salzzusatz sofort vollständig ausfallende Amidoazoverbindung, die in wässeriger Lösung rothviolett aussieht und Wolle in saurem Bade schön orseillebraun färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Einwirkung von α-Diazonaphtalindisulfosäure III. der Patentschrift Nr. 41957 auf Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure, R-Salz und α- sowie β-Naphtylamin.

Nr. 42466. Cl. 22. Verfahren zur Ueberführung gewisser nach Patent Nr. 38735 erhältlicher Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farbstoffe.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).

Zweiter Zusatz zu Nr. 38735 vom 29. Januar 1886.
Vom 16. November 1886.

Gewisse Farbstoffcombinationen von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen leiden unter dem Mangel, dass die damit gefärbte Faser, speciell die Baumwolle, beim Seifen bezw. bei Behandlung mit schwachen Alkalien einen Farbenumschlag zeigt, z. B. der Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol bezw. Kresol (Patent Nr. 38735). In gleicher Weise zeigt das gelbfärbende Condensationsproduct, welches aus Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandeln mit alkalischer Lauge entsteht und durch Reduction in Diamidostilbendisulfosäure übergeht (Patent Nr. 38735), bei seiner Ausfärbung auf Baumwolle, mit Seife oder schwachen Alkalien behandelt, die Umwandlung der gelben Farbe in Roth.

Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe beruht, soweit sie aus Phenolen erhalten werden, auf deren Fähigkeit, basische Salze zu bilden. Diese Salze erzeugen sich beim Behandeln der gefärbten Baumwolle mit Seife oder Alkalien auf der Faser selbst. Indem man nun die Phenolbestandtheile solcher Farbstoffe alkylirt, gelangt man zu neuen Farbstoffen, welche nunmehr genügend echt für die Anwendung in der Färberei und Druckerei sind.

Bei dem oben aufgeführten Condensationsproducte gelangt man zum gleich guten Resultate, indem man dasselbe einer Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure unterwirft.

Als Beispiel für das neue Verfahren dienen die folgenden Vorschriften:

1. 6,2 kg des aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol erhaltenen Farbstoffes werden mit 2,5 kg 30procentiger Lauge, 3 kg Benzylchlorid und 10 Liter Sprit mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wird der Spiritus abdestillirt und unveränderter Phenolfarbstoff mit heissem alkalischem Wasser entfernt. Auf dem Filter bleibt der gebildete, gegen Seife und Alkali unempfindliche benzylirte Farbstoff.

2. 6 kg des Farbstoffes aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol werden mit 30 Liter Wasser, 2,5 kg Lauge von 30 Proc. und 6 kg Bromäthyl im eisernen Autoclaven 8 Stunden auf 70 bis 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Oeffnen des Autoclaven filtrirt man den äthylirten Farbstoff ab und befreit ihn vom unveränderten Phenolfarbstoffe durch Waschen mit alkalischem verdünntem Salzwasser.

Das Aethyliren lässt sich auch mittelst äthylschwefelsauren Natrons in spirituoser Lösung bei 140 bis 150° bewirken. Die Isolirung des äthylirten Farbstoffes ist im Uebrigen ganz analog.

3. 10 kg des aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst Natronlauge gewonnenen rothen Condensationsproductes werden mit 100 Liter Wasser und 9 kg Salpetersäure von 40° B. mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man macht hierauf alkalisch und salzt den nitrirten Farbstoff aus.

4. 40 kg des unter 3. erwähnten Condensationsproductes werden in ca. 100 Liter Wasser fein vertheilt und mit einer Lösung von ca. 5 kg Brom in ca. 15 kg Lauge von 30 Proc. Natron versetzt. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis Bromgeruch auftritt. Man lässt die Reaction in der Kälte sich vollenden, was durch Proben mit Sodalösung auf mit dem Reactionsproducte gefärbter Baumwolle constatirt werden kann, neutralisirt mit Soda und salzt den erhaltenen Farbstoff aus.

5. 10 kg des unter 3. erwähnten Condensationsproductes werden in ca. 100 Liter Wasser fein vertheilt und mit ca. 9 kg festem, käuflichem Chlorkalk versetzt. Man fügt dann ca. 17 kg Salzsäure von 21° B. zu, bis saure Reaction eintritt, lässt zur Vollendung der Reaction längere Zeit in der Kälte stehen, neutralisirt mit Soda, filtrirt und salzt den gebildeten Farbstoff aus.

Die Erfinder bemerken hierbei, dass sie sich bei diesen Vorschriften nicht an Mengen, Concentrations- und Temperaturverhältnisse binden, sie geben nur Beispiele für Ausführung des Verfahrens.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung von Farbstoffen, welchen die Eigenschaft zukommt, bei der Behandlung mit Alkalien einen Farbenumschlag zu zeigen, in echte, welche diese Eigenschaft nicht mehr besitzen, angewendet auf folgende Substanzen:

a) Combination von Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol oder Kresol;

b) Condensationsproduct aus Paranitrotoluolsulfosäure mittelst alkalischer Lauge erhalten,

indem man diese Substanzen, soweit unter a) verzeichnet, alkylirt, soweit unter b) verzeichnet, einer Behandlung mit Brom, Chlor oder Salpetersäure unterwirft.

Nr. 42771. Cl. 22. Neuerung an dem in dem Patente Nr. 41761 geschützten Verfahren zur Darstellung alkylirter Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. December 1886.

Wie im Hauptpatente gezeigt wurde, erhält man sehr schöne blaurothe Farbstoffe, wenn man bei der Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf Naphtylamine oder deren Sulfosäuren letztere durch ihre alkylirten Derivate ersetzt.

Dieselben Farbstoffe entstehen auch dann, wenn man die durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren auf Naphtylamine oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehenden Farbstoffe in neutraler oder alkalischer Lösung mit Alkylchloriden, -bromiden oder -jodiden in offenen oder geschlossenen Gefässen behandelt und dadurch die alkylirten Farbstoffe darstellt. Die schönsten Nuancen erzielt man hier bei Verwendung derjenigen Producte, die Derivate des β-Naphtylamins sind.

Das Verfahren zur Darstellung derjenigen Körper, welche bereits, auf andere Weise hergestellt, den Gegenstand des Hauptpatentes bilden und sich in Eigenschaft und Nuance kaum von diesen unterscheiden, ist folgendes:

I. Methylirung des Farbstoffes aus Benzidin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure bildet sich ein sehr klarer, gelbrother Farbstoff, der im Handel den Namen δ-Purpurin (G) führt.

Werden nun 50 kg dieses Farbstoffes in Wasser gelöst und mit 20 kg Natronlauge von 30 Proc. und 10 kg Chlormethyl so lange in geschlossenen Gefässen auf 100 bis 110° C. erhitzt, bis alles Chlormethyl verschwunden ist, so bildet sich ein Farbstoff, der in seiner Eigenschaft vollkommen demjenigen Producte gleich ist, das entsteht, wenn Tetrazodiphenyl auf Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure einwirkt, sich in Wasser leichter als δ-Purpurin (G) löst, aber bedeutend blauer als dieses färbt.

II. Aethylirung des Farbstoffes aus Tolidin- und β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Mit dem Namen Benzopurpurin I B wird ein Farbstoff bezeichnet, der bei der Einwirkung von Tetrazoditolyl auf β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Patent Nr. 35615) gebildet wird.

Werden 50 kg dieses Farbstoffes in wässeriger Lösung mit 20 kg Natronlauge von 30 Proc. und 19 kg Bromäthyl erhitzt, so bildet sich ein bedeutend blaueres Product, welches in seiner Eigenschaft vollkommen dem Farbstoffe aus Tetrazoditolyl und Aethyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure (Patent Nr. 41761), Rosazurin G genannt, gleich ist.

Wendet man an Stelle des Benzopurpurins I B das δ-Purpurin 5 B an, so bildet sich ein noch blauerer Farbstoff, der identisch ist mit dem aus Tolidin und alkylirter δ-Säure entstehenden Rosazurin B.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung alkylirter, direct färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Methyl- oder Aethylchloriden, -bromiden oder -jodiden auf die Farbstoffe, welche aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entstehen.

Nr. 42814. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, die sich vom Paraphenylendiamin ableiten.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 19. April 1887.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 42011 lassen sich auch violette Tetrazofarbstoffe darstellen, welche sich vom Paraphenylendiamin einerseits und der α-Naphtol-α-monosulfosäure andererseits ableiten und Baumwolle ohne Beizmittel färben. Man erhält diese Farbstoffe, wenn man in der daselbst beschriebenen Combination des Tetrazophenyls mit 2 Mol. der genannten Naphtolsulfosäure (Combination a) eines dieser Molecüle durch α-Naphtol oder durch α-Naphtylamin ersetzt.

I. Darstellung des violetten Tetrazofarbstoffes aus α-Naphtol-α-monosulfosäure und α-Naphtylamin.

15 kg Acetparaphenylendiamin werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl, 200 kg Wasser und 200 kg Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 kg Natriumnitrit (gelöst in der dreifachen Menge Wasser) diazotirt. Nachdem die Diazoverbindung völlig in Lösung gegangen ist, setzt man dieselbe zu einer Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, 30 kg calcinirter Soda und 2000 kg Wasser.

Nach 24 Stunden fällt man mit Salz, erhitzt auf 70°, um den ausgeschiedenen Farbstoff in eine dichtere Form zu bringen, lässt dann erkalten, filtrirt und presst.

Von dem Pressrückstande wird eine Menge, welche 40 kg trockenen Farbstoffes entspricht, mit 60 kg Natronlauge von 40° B. und 500 kg Wasser unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden Wassers gekocht, bis eine Probe, in bekannter Weise diazotirt, beim Uebersättigen mit verdünnter Sodalösung eine rein blaue Färbung annimmt. Die Lösung des so entstandenen Amidoazofarbstoffes wird nach dem Erkalten auf 4000 kg mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1000 kg Eis mit 120 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl ausgefällt. Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen Farbstoffes (Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure) werden sodann 7 kg Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, hinzugesetzt. Man rührt während 24 Stunden bei 0°, oder so lange, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Soda die vorerwähnte blaue Färbung zeigt.

Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25 bis 30° warme Lösung von 15 kg α-Naphtylamin, 15 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl und 1000 kg Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt heiss ausgewaschen. Schliesslich wird derselbe unter Zusatz von Soda kochend gelöst und die filtrirte Lösung ausgesalzen.

Der Farbstoff befestigt sich auf ungebeizter Baumwolle mit schwärzlich violetter Farbe; die Färbungen sind seifenbeständig, sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

II. Darstellung des violetten Tetrazofarbstoffes aus α-Naphtol-α-monosulfosäure und α-Naphtol.

Die wie unter I. dargestellte Diazoverbindung der Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure wird in eine Lösung von 15 kg α-Naphtol, 30 kg calcinirter Soda in 3000 kg Wasser eingetragen; zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt und der Farbstoff wie üblich ausgesalzen.

Der Farbstoff geht auf ungebeizte Baumwolle mit violetter Farbe von rötherer Nuance als der unter I. beschriebene. Die Färbungen sind seifenbeständig; sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die von 1 Mol. Paraphenylendiamin einerseits und von 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure andererseits sich ableitende Paraamidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure diazotirt und mit 1 Mol α-Naphtylamin oder mit 1 Mol. α-Naphtol combinirt.

Nr. 42992. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe.

Alcide François Poirrier, Zacharie Roussin und Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Vom 25. August 1887.

Das Verfahren besteht darin, dass die Diazoderivate der m-Sulfanilsäure, der p-Sulfanilsäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure mit α-Naphtylamin combinirt, darauf von Neuem diazotirt und alsdann mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder Resorcin combinirt werden.

Die Art der Zubereitung ist für alle diese Producte dieselbe.

Beispiel: 10 kg m-sulfanilsaures Natrium (oder die entsprechende Menge des Natriumsalzes einer anderen der oben genannten Sulfosäuren) werden in 200 Liter Wasser und 13 kg Salzsäure von 20° B. gelöst und dieser Lösung alsdann unter Umrühren und Abkühlen eine Lösung von 3,4 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser hinzugesetzt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält das Diazoderivat; man vermischt dieselbe mit einer Lösung von 4 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 250 Liter Wasser.

Sobald die Reaction beendet ist, filtrirt man; das gesammelte Product wird mit 500 Liter Wasser verrührt und dieser Lösung 13 kg Salzsäure und hernach eine Lösung von 3,4 kg salpetrigsaurem Natrium in 10 Liter Wasser hinzugesetzt. Das Diazoderivat, welches sich niederschlägt, sammelt man auf dem Filter und schüttet es darauf in eine Lösung von 5,4 kg m-Phenylendiamin in 500 Liter Wasser, wobei man eine hinreichende Menge kohlensaures Natrium zusetzt, damit die Flüssigkeit nach der Reaction schwach alkalisch wird. Schliesslich fällt man den Farbstoff durch Kochsalz.

Man verfährt in derselben Weise, wenn man das m-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge m-Toluylendiamin oder Resorcin ersetzt.

Die vom Resorcin herrührenden Farbstoffe sind rothviolett, alle übrigen schwarzviolett.

Alle diese Farbstoffe besitzen unter anderen Eigenschaften diejenige, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den allgemein in der Färberei angewendeten verschiedenen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden. Die angegebenen Verhältnisszahlen der Reagentien können verändert werden.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoderivate der m-Sulfanilsäure, der p-Sulfanilsäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure mit α-Naphtyl-

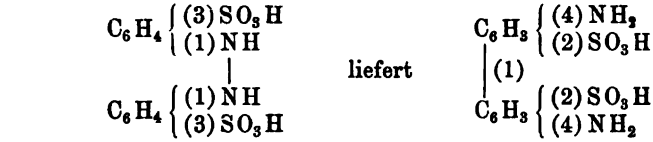
amin combinirt, darauf von Neuem diazotirt und alsdann mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder Resorcin combinirt werden.

Nr. 43100. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 19. October 1886.

Durch Reduction der m-Nitrobenzolsulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhält man die m-Hydrazobenzolsulfosäure, welche durch Behandeln mit Salzsäure in eine Disulfosäure des Benzidins verwandelt wird.



(Hydrazobenzoldisulfosäure) (Benzidin-o-disulfosäure).

Die so erhaltene Amidosäure lässt sich nun mit salpetriger Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu Azofarbstoffen combinirt. Lässt man von den letzteren Componenten nur 1 Mol. auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung einwirken, so erhält man Zwischenproducte, welche mit 1 Mol. eines anderen Amins, Phenols oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren gemischte Azofarbstoffe liefern.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich dadurch vor den isomeren, aus der Benzidindisulfosäure von Griess erhaltenen aus, dass sie Wolle in saurem Bade in klaren Nuancen färben, im alkalischen Seifenbade von Baumwolle jedoch nicht aufgenommen werden. Dagegen färben die Farbstoffe aus der Griess'schen Säure Wolle in saurem und Baumwolle in alkalischem Bade an. Sie besitzen aber keinen Werth, weil die Griess'sche Säure schwerer darstellbar ist und die daraus gewonnenen Farbstoffe technisch unbrauchbar sind.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

1. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und β-Naphtol.

34,4 kg Benzidindisulfosäure werden in 300 kg Wasser suspendirt, mit 22 Liter Salzsäure versetzt und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 260 kg Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Lösung von 28,8 kg Naphtol in Natronlauge einfliessen und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Letzterer färbt Wolle gelbroth. Der entsprechende Farbstoff aus der Säure von Griess färbt Wolle rothviolett.

2. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtolsulfosäure.

Ersetzt man in dem soeben angeführten Beispiele die angegebene Menge β-Naphtol durch 49,2 kg Natronsalz derjenigen α-Naphtolmonosulfosäure, welche man durch Kochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser erhält, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle schön blauroth färbt. Der isomere, aus der Säure von Griess erhaltene Farbstoff färbt Wolle rothviolett.

3. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und Diphenylamin.

Ein Farbstoff, welcher Wolle gelb färbt, wird erhalten, wenn man die Tetrazodiphenyldisulfosäure auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin reagiren lässt. Man bedient sich zur Darstellung der Tetrazodiphenyldisulfosäure derselben Methode, welche bereits oben angegeben wurde. Geht man, wie in Beispiel 1., von 34,4 kg Benzidindisulfosäure aus, so kommen 33,8 kg Diphenylamin zur Verwendung. Der Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle gelbbraun.

4. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylamin.

Zur Bereitung dieses Farbstoffes löst man 28,6 kg α-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure auf und lässt auf diese Lösung die aus 34,4 kg Benzidindisulfosäure erhaltene Tetrazoverbindung einwirken. Der Farbstoff färbt Wolle rothbraun. Der isomere Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzigroth.

5. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylaminsulfosäure.

Ersetzt man im Beispiel 4. die angegebene Menge α-Naphtylamin durch 63,4 kg krystallisirtes naphtylaminsulfosaures Natron, so erhält man einen Farbstoff, welcher zum Färben von Wolle dienen kann. Die damit erhaltene Nuance ist gelbbraun. Der aus der Griess'schen Säure gewonnene Farbstoff färbt Wolle schmutzigroth.

6. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure, β-Naphtylamin und β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent Nr. 22547).

Lässt man die aus 34,4 kg Benzidindisulfosäure bereitete Tetrazoverbindung auf eine Lösung von 14,3 kg β-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure einwirken, so entsteht ein Zwischenproduct, welches bei der Combination mit 24,5 kg β-Naphtylaminsulfosäure in alkalischer Lösung einen Farbstoff bildet, welcher Wolle braungelb färbt. Der entsprechende Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzigroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Mol. Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure (hergestellt aus m-Nitrobenzolsulfosäure) mit 2 Mol. β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, Diphenylamin, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure oder zuerst mit 1 Mol. β-Naphtylamin und dann mit 1 Mol. Naphtylaminmonosulfosäure (Patent Nr. 22547) combinirt wird.

Nr. 43125. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin bezw. Tolidin und α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 29. Juli 1887.

Combinirt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure (Patentschrift Nr. 40571), so entstehen schwer lösliche Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und sich daher mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren lassen.

Von diesen zeichnen sich besonders diejenigen, welche mit β-Naphtylamin entstehen, durch eine klare Nuance aus.

1. Farbstoff aus Benzidin + α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes lässt man zunächst eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid aus 9,2 kg Benzidin in eine Auflösung von 17,5 kg α-amidonaphtalin-δ-disulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen. Dabei scheidet sich das Zwischenproduct in Form eines dunkelrothen, pulverförmigen Niederschlages ab. Letzteren lässt man sodann auf eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure von 21° B. und 500 Liter Wasser einwirken. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffes, welche zum Kochen erhitzt, dann filtrirt und ausgewaschen wird. Hierauf nimmt man den Rückstand mit Soda auf und scheidet aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Kochsalz den Farbstoff ab. Letzterer wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulichroth.

2. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Ersetzt man in Beispiel 1. die dort angegebene Menge Benzidin durch 10,6 kg Tolidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle ebenfalls bläulichroth färbt.

Patentansprüche:

1. Die Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.
2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des in 1. genannten Zwischenproductes mit β-Naphtylamin.

Nr. 43142. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus Diamidostilben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatzpatent zum Patent Nr. 39756. — Vom 22. März 1887.

Bei der Einwirkung des Salzes des Tetrazostilbens auf die nach dem Patent Nr. 40571 dargestellte Naphtoldisulfosäure wird ein Farbstoff erhalten, welcher Baumwolle direct im Seifenbade dunkelblau färbt.

Die Darstellung des Farbstoffes geschieht in folgender Weise: 28,3 kg salzsaures Diamidostilben werden in 5000 Liter Wasser gelöst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in das Tetrazostilbenchlorid umgewandelt.

Die Lösung der letzteren lässt man sodann in eine alkalische Auflösung von 69,6 kg des nach dem Patent Nr. 40571 erhaltenen naphtoldisulfosauren Natrons einfliessen. Nach längerem Stehen wird das Gemenge zum Kochen erhitzt und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und färbt Baumwolle direct im Seifenbade blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes durch Combination von Tetrazostilbenchlorid mit der nach dem Patent Nr. 40571 erhaltenen Naphtoldisulfosäure.

Nr. 43169. Cl. 22. Neuerung an dem unter Nr. 41761 patentirten Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 41761 vom 21. December 1886. Vom 24. März 1887.

Durch die Patentschrift Nr. 41761 wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamine der Diphenylreihe auf

alkylirte Naphtylaminsulfosäuren Farbstoffe entstehen, welche bedeutend blauer wie die entsprechenden Farbstoffe der nicht alkylirten Sulfosäuren sind.

Es hat sich herausgestellt, dass die alkylirten Naphtylaminsulfosäuren die Eigenthümlichkeit besitzen, sich mit den Tetrazoverbindungen der Diamine zu Zwischenproducten zu vereinigen, welche, wie dieses in der Patentschrift Nr. 40247 gezeigt wurde, in Combination mit Aminen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren eine Reihe neuer, sehr werthvoller Farbstoffe liefern, die ebenfalls Baumwolle direct ohne Beize im alkalischen Bade färben.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich der in der Patentschrift Nr. 40247 aufgeführten Methode in analoger Weise an.

Auf 1 Mol. einer Tetrazoverbindung der im Hauptpatent aufgezählten Diamine lässt man 1 Mol. einer der ebenfalls im Hauptpatent aufgeführten alkylirten Naphtylaminsulfosäure in der Kälte, am besten in neutraler oder organisch saurer Lösung einwirken; es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes Zwischenproduct darstellt und dessen Bildung nach kurzem Stehen beendet ist. Bringt man dasselbe nun mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren zusammen, so entstehen bei Phenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer Lösung direct, bei Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren in organisch saurer, neutraler oder alkalischer Lösung nach einigem Stehen oder beim Erwärmen jene sogenannten gemischten Azofarbstoffe.

Doch auch in umgekehrter Weise lassen sich aus den alkylirten Naphtylaminsulfosäuren werthvolle Farbstoffe darstellen.

Bringt man diejenigen Zwischenproducte, welche bei der Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. Phenol, Amin, deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehen, mit alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zusammen, so verbinden sich dieselben ebenfalls zu Farbstoffen.

I. Benzidin, Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Einen schönen rothen Farbstoff, der blauer ist als der entsprechende im Handel unter dem Namen δ-Purpurin (G) aus Benzidin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gebildete Farbstoff, erhält man bei Ersatz des einen Molecüls der δ-Säure durch ihr methylirtes Derivat. 100 kg schwefelsaures Benzidin werden mit 100 kg Salzsäure von 21° B. und 50 kg Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Das so gebildete Tetrazodiphenylchlorid lässt man in eine kalte, wässerige Lösung von 45 kg methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron und 100 kg essigsaurem Natron einlaufen.

Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes wichtige Zwischenproduct darstellt, das mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo-

oder Carbonsäuren eine grosse Zahl sehr werthvoller directer Azofarbstoffe liefert. Erwärmt man dasselbe z. B. mit 40 kg β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, neutralisirt dann mit Alkali, so bildet sich jenes oben geschilderte Product.

II. Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Ersetzt man im Beispiel I. das Benzidin durch Tolidin, so erhält man einen noch blaueren rothen Farbstoff, der bei Verwendung von Aethyl- statt Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure keinen Nuancen-, wohl aber Löslichkeitsunterschied zeigt.

III. Benzidin oder Tolidin und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin.

Wird in den Beispielen I. und II. an Stelle von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure freies Naphtylamin angewendet und auf dieses jenes Zwischenproduct mit der methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäure einwirken gelassen, so bilden sich zwei gelbere Farbstoffe, welche jedoch zur Baumwolle eine grössere Verwandtschaft als diese zeigen.

IV. Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

Ein blauvioletter Farbstoff entsteht, wenn man das durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure in derselben Weise wie oben gebildete Zwischenproduct in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron einlaufen lässt.

Wendet man an Stelle von Diamidodiphenoläthern Benzidin oder Tolidin an, so erhält man Zwischenproducte, welche mit α-Naphtolsulfosäure rothviolette Farbstoffe liefern.

V. Tolidin, α-Naphthionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Wird Tetrazoditolylchlorid am besten in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylaminmonosulfosäure zusammengebracht, so bildet sich, wie bekannt, ein Zwischenproduct, welches durch das Patent Nr. 39096 geschützt worden ist.

Durch weitere Einwirkung desselben auf alkylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht dann ein prachtvoller blaurother Farbstoff, der sich durch seine grössere Verwandtschaft zur Baumwolle von den Farbstoffen des Hauptpatentes sehr vortheilhaft auszeichnet.

Auch hier lässt sich wieder an Stelle von Tolidin Benzidin oder Diamidodiphenoläther unter Erzielung eines Nuancenunterschiedes verwenden.

alkylirte Naphtylaminsulfosäuren Farbstoffe entstehen, welche bedeutend blauer wie die entsprechenden Farbstoffe der nicht alkylirten Sulfosäuren sind.

Es hat sich herausgestellt, dass die alkylirten Naphtylaminsulfosäuren die Eigenthümlichkeit besitzen, sich mit den Tetrazoverbindungen der Diamine zu Zwischenproducten zu vereinigen, welche, wie dieses in der Patentschrift Nr. 40247 gezeigt wurde, in Combination mit Aminen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren eine Reihe neuer, sehr werthvoller Farbstoffe liefern, die ebenfalls Baumwolle direct ohne Beize im alkalischen Bade färben.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich der in der Patentschrift Nr. 40247 aufgeführten Methode in analoger Weise an.

Auf 1 Mol. einer Tetrazoverbindung der im Hauptpatent aufgezählten Diamine lässt man 1 Mol. einer der ebenfalls im Hauptpatent aufgeführten alkylirten Naphtylaminsulfosäure in der Kälte, am besten in neutraler oder organisch saurer Lösung einwirken; es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes Zwischenproduct darstellt und dessen Bildung nach kurzem Stehen beendet ist. Bringt man dasselbe nun mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren zusammen, so entstehen bei Phenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer Lösung direct, bei Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren in organisch saurer, neutraler oder alkalischer Lösung nach einigem Stehen oder beim Erwärmen jene sogenannten gemischten Azofarbstoffe.

Doch auch in umgekehrter Weise lassen sich aus den alkylirten Naphtylaminsulfosäuren werthvolle Farbstoffe darstellen.

Bringt man diejenigen Zwischenproducte, welche bei der Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. Phenol, Amin, deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehen, mit alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zusammen, so verbinden sich dieselben ebenfalls zu Farbstoffen.

I. Benzidin, Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Einen schönen rothen Farbstoff, der blauer ist als der entsprechende im Handel unter dem Namen δ-Purpurin (G) aus Benzidin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gebildete Farbstoff, erhält man bei Ersatz des einen Molecüls der δ-Säure durch ihr methylirtes Derivat. 100 kg schwefelsaures Benzidin werden mit 100 kg Salzsäure von 21° B. und 50 kg Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Das so gebildete Tetrazodiphenylchlorid lässt man in eine kalte, wässerige Lösung von 45 kg methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron und 100 kg essigsaurem Natron einlaufen.

Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes wichtige Zwischenproduct darstellt, das mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo-

oder Carbonsäuren eine grosse Zahl sehr werthvoller directer Azofarbstoffe liefert. Erwärmt man dasselbe z. B. mit 40 kg β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, neutralisirt dann mit Alkali, so bildet sich jenes oben geschilderte Product.

II. Tolidin, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Ersetzt man im Beispiel I. das Benzidin durch Tolidin, so erhält man einen noch blaueren rothen Farbstoff, der bei Verwendung von Aethyl- statt Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure keinen Nuancen-, wohl aber Löslichkeitsunterschied zeigt.

III. Benzidin oder Tolidin und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und Naphtylamin.

Wird in den Beispielen I. und II. an Stelle von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure freies Naphtylamin angewendet und auf dieses jenes Zwischenproduct mit der methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäure einwirken gelassen, so bilden sich zwei gelbere Farbstoffe, welche jedoch zur Baumwolle eine grössere Verwandtschaft als diese zeigen.

IV. Diamidodiphenoläther, Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

Ein blauvioletter Farbstoff entsteht, wenn man das durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure in derselben Weise wie oben gebildete Zwischenproduct in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron einlaufen lässt.

Wendet man an Stelle von Diamidodiphenoläthern Benzidin oder Tolidin an, so erhält man Zwischenproducte, welche mit α-Naphtolsulfosäure rothviolette Farbstoffe liefern.

V. Tolidin, α-Naphthionsäure und Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Wird Tetrazoditolylchlorid am besten in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylaminmonosulfosäure zusammengebracht, so bildet sich, wie bekannt, ein Zwischenproduct, welches durch das Patent Nr. 39096 geschützt worden ist.

Durch weitere Einwirkung desselben auf alkylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht dann ein prachtvoller blaurother Farbstoff, der sich durch seine grössere Verwandtschaft zur Baumwolle von den Farbstoffen des Hauptpatentes sehr vortheilhaft auszeichnet.

Auch hier lässt sich wieder an Stelle von Tolidin Benzidin oder Diamidodiphenoläther unter Erzielung eines Nuancenunterschiedes verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zwischenproducten, welche die Eigenschaft zeigen, in Combinationen mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe zu bilden, die ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidophenoläthern (wie Methyl- oder Aethyläther) auf 1 Mol. einer methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Nr. 43197. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 39756. — Vom 19. August 1887.

Combinirt man 1 Mol. Tetrazostilbenchlorid mit 1 Mol. der Naphtoldisulfosäure des D. R.-P. Nr. 40571, so entsteht ein Körper, welcher noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, auf Naphtol und Naphtolsulfosäuren zu reagiren.

Zur Darstellung dieses Zwischenproductes lässt man aus 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben erhaltenes Tetrazostilben auf eine alkalische Lösung von 34,8 kg des Natronsalzes der oben genannten Naphtoldisulfosäure einwirken, wobei sich die neue Substanz in Form von schwer löslichen braunen Kryställchen abscheidet. Wird nun dieser Körper mit je 1 Mol. Naphtol und Naphtolmonosulfosäure in alkalischer Lösung combinirt, so entstehen Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade blau färben. Zur Darstellung dieser Farbstoffe gehören bei der Anwendung von 28,3 kg salzsaurem Diamidostilben:

14,4 kg α-Naphtol,
14,4 „ β-Naphtol,
22,3 „ α-Naphtolsulfosäure (aus Naphthionsäure),
22,3 „ β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer'sche oder Bayer'sche Säure),
34,8 „ Natronsalz der β-Naphtoldisulfosäure R.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des aus 1 Mol. Tetrazostilben und 1 Mol. der α-Naphtoldisulfosäure des D. R.-P. Nr. 40571 entstehenden Zwischenproductes.
2. Combination des nach Patentanspruch 1. erhaltenen Zwischenproductes mit α-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 43204. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben und dessen Disulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patent Nr. 41761. — Vom 7. Juni 1887.

Durch das Patent Nr. 41761 wurde die Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolylsalzen auf alkylirte β-Naphtylaminsulfosäuren unter Schutz gestellt.

Es hat sich ergeben, dass ausserdem die Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure auf alkylirte Naphtylaminsulfosäuren einen hohen technischen Werth beanspruchen und sich wesentlich von den entsprechenden Farbstoffen aus den nicht alkylirten Säuren unterscheiden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe schliesst sich vollkommen der im Hauptpatent aufgeführten Methode an.

I. Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther und Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Ein Diamidodiphenoläther, in kalter wässeriger Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Natriumnitrit bestimmt worden ist, wird unter Anwendung überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Die so gebildete, in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam unter gutem Rühren zu einer wässerigen Lösung von Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure laufen, der so viel essigsaures Natron zugesetzt wird, dass alle mineralische Säure gebunden ist.

Zu 10 kg gebrauchtem Natriumnitrit sind 10 kg Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure erforderlich. Man erhitzt nun zum Kochen, neutralisirt den sich als braunschwarzes Pulver ausscheidenden Niederschlag der Farbstoffsäure mit Alkali, salzt aus, filtrirt ab, trocknet und erhält ein braunschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit tief blaurother Farbe löst, ungebeizte Baumwolle sehr klar röthlich violett färbt und sich dadurch sehr wesentlich von dem entsprechenden Farbstoff der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure unterscheidet.

II. Farbstoff aus Tetrazostilben und Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

Einen klaren, blaurothen Farbstoff, der sich wenig von dem unter Beispiel II. des Hauptpatentes ausführlich beschriebenen Farbstoff unterscheidet, aber viel blauer als das entsprechende Product der nicht

alkylirten Säure ist, erhält man bei der Einwirkung von Tetrazostilben auf Methyl-β-naphtylamin-monosulfosäure.

50 kg salzsaures Diamidostilben, sei dasselbe nun durch Reduction des von Strakosch (Ber. 6, 328) beschriebenen Paradinitrostilbens oder des durch Kochen von Paranitrotoluol mit Alkali gebildeten rothen, amorphen Körpers erhalten, werden in 2000 Liter Wasser gelöst, mit 50 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 25 kg Natriumnitrit in Tetrazostilben übergeführt.

Die so gebildete kalte Lösung lässt man darauf zu einer wässerigen Lösung von methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Natron laufen, welche durch Vorversuch ca. 26 kg Nitrit verbraucht, stumpft die freie mineralische Säure durch Salze organischer Säuren, z. B. durch essigsaures Natron, ab und erwärmt zum Kochen.

Es bildet sich dann der Farbstoff. Man neutralisirt mit Alkali, salzt aus und trocknet.

Wendet man an Stelle des Diamidostilbens dessen Disulfosäure an, so erhält man einen ebenfalls blaurothen, in Wasser jedoch leichter löslichen Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamidodiphenoläther (Methyl-, Aethyl- oder Amyläther), des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure auf Methyl- oder Aethyl-β-naphtylaminmonosulfosäure.

Nr. 43230. Cl. 22. Verfahren zur Reduction von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen, oder ohne letzteres, unter Anwendung wässeriger Salzlösungen.

Dr. von Dechend in Berlin.

Vom 9. Februar 1887.

Zur Darstellung des Azoxybenzols wird bisher Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydrat behandelt. Dieser Methode haftet der Uebelstand an, dass durch die Bildung sogenannter Metallimidverbindungen ein grosser Theil des Nitrobenzols verloren geht. Da dieser Vorgang zweifellos der Verwendung von Alkalihydrat zuzuschreiben ist, so wurde das letztere durch indifferente Salze zu ersetzen versucht. Da der Alkohol aber mit Hülfe von Salzlösungen das Nitrobenzol nicht zu reduciren vermag, wurde er wiederum durch Zink ersetzt. Dieses Reagens bildet bekanntlich mit concentrirter Alkalilauge aus Nitrobenzol Hydrazobenzol. Zinkstaub mit oder ohne Eisen reducirt dagegen durch Vermittelung wässeriger Salzauflösungen aus Nitrobenzol leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin.

Man verfährt hierbei derart, dass man entweder das Gemenge des Nitrobenzols mit der wässerigen Salzauflösung bis auf den Siedepunkt

der letzteren erhitzt und dann den Zinkstaub nach und nach einträgt, oder es wird zunächst das Nitrobenzol erwärmt und darauf allmälig ein Brei von Zinkstaub und Salzlösung zugegeben. Die Reduction des Nitrobenzols lässt sich auch durch gleichzeitiges Erhitzen der drei Reagentien bewerkstelligen. Ein Zusatz von Alkohol oder von anderen Lösungsmitteln des Nitrobenzols erleichtert zwar den Eintritt der Reaction, ist aber kein unbedingtes Erforderniss derselben. An Stelle des Calciumchlorids, welches unten zur Reduction von Nitroverbindungen aufgeführt ist, lässt sich dem Anscheine nach jedes wasserlösliche Salz benutzen, und zwar werden hierzu verwendet: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumcarbonat und Kaliumacetat. Ausser diesen ist noch eine grosse Anzahl anderer Salze auf ihre Brauchbarkeit bei der Reduction geprüft und bewährt gefunden worden. Indessen bot ihre Verwendung den genannten Salzen gegenüber keinen Vortheil dar.

Die Quantität des aufgelösten Salzes spielt bezüglich der Reduction insofern eine Rolle, als mit seiner Vermehrung eine Zunahme der Wirkungsfähigkeit des Zinks zu beobachten ist. Beispielsweise functioniren Lösungen von Calciumchlorid, Kaliumcarbonat, Natriumchlorid besonders gut, wenn ihre Siedetemperaturen zwischen 103 und 115°, bezw. 101 und 130°, bezw. 104 und 110° liegen.

Doch wird ausdrücklich bemerkt, dass die angeführten Salze auch dann noch wirken, wenn ihre wässerigen Auflösungen selbst unter den angeführten Temperaturgraden sieden, d. h. es ist nicht die Erhöhung der Siedetemperatur durch das Salz, sondern das letztere selbst das Wirksame bei der Reduction.

In gleicher Weise wie Nitrobenzol lassen sich sämmtliche vom Erfinder daraufhin geprüften Nitroverbindungen mit Hülfe von Zink durch Salzauflösungen leicht reduciren. Es waren dies die folgenden: o-Nitrophenol, o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, flüssiges Nitroxylol, α-Nitronaphtalin, Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzylchlorid, Nitrophenetol, Nitrobenzolsulfosäure, Dinitrobenzol, Nitrokresol, Pikrinsäure.

Endlich sei erwähnt, dass eine Zugabe selbst bedeutender Mengen von Eisen zum Zink die Reaction nicht beeinträchtigt.

Beispiel I.

100 kg Nitrobenzol werden auf 130° C. erhitzt und unter fortwährendem Rühren eine Mischung von 100 kg einer wässerigen, bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 kg Zinkstaub eingetragen. Die Reaction tritt sofort ein. Nach Beendigung derselben entzieht man dem Zinkoxyd die Oele durch Alkohol, Benzol oder andere Lösungsmittel. Oder man löst das gebildete Zinkoxyd auf und behält die Oele neben geringen Mengen mineralischer Bestandtheile im Rückstande; von diesem lassen sich dann die Oele durch jedwedes Lösungsmittel leicht scheiden. Die gebildeten Oele bestehen aus

Azoxybenzol und Anilin. Ihre Trennung von einander, so wie vom unveränderten Nitrobenzol geschieht durch Destillation, am vortheilhaftesten unter gleichzeitiger Benutzung der Luftleere. Sobald die Temperatur des zurückbleibenden, aus Azoxybenzol bestehenden Oeles 200° beträgt, unterbricht man die Destillation; Anilin und Nitrobenzol werden auf bekannte Weise von einander getrennt.

Beispiel II.

100 kg o-Nitrotoluol werden auf 130° erhitzt und wie in Beispiel I. weiter behandelt. Die Reaction tritt sofort ein. Die Trennung der entstandenen Oele, o-Azoxytoluol und o-Toluidin, von einander, von unangegriffenem o-Nitrotoluol und vom Zinkoxyd geschieht genau, wie bei Beispiel I. bezüglich des Azoxybenzols und Anilins angegeben ist.

Beispiel III.

p-Nitrotoluol (100 kg) werden auf 100° erhitzt und wie in Beispiel I. reducirt. Die Trennung der entstehenden Oele, p-Azoxytoluol und p-Toluidin, von einander, von unangegriffenem p-Nitrotoluol und vom Zinkoxyd geschieht genau, wie bei Beispiel I. bezüglich des Azoxybenzols und Anilins angegeben ist.

Beispiel IV.

Flüssiges Nitroxylol (100 kg) werden auf 100° erhitzt und wie in Beispiel I. weiter behandelt. Die Reaction tritt sofort ein. Die Trennung der entstehenden Oele, flüssiges Azoxyxylol und flüssiges Xylidin, von einander, und unangegriffenes Nitroxylol und vom Zinkoxyd geschieht genau wie bei Beispiel I.

Beispiel V.

α-Nitronaphtalin (100 kg) wird auf 130° erhitzt und wie oben beschrieben behandelt. Die Reaction tritt sofort ein. Die Trennung der entstehenden Oele, des Azoxynaphtalins und des Naphtylamins, von einander, von unangegriffenem Nitronaphtalin und von Zinkoxyd geschieht genau wie bei Beispiel I.

Als neu ist bei dem vorstehend beschriebenen und durch Beispiele erläuterten Verfahren zur Reduction von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, und zwar des Nitrobenzols, Nitrotoluols, Nitroxylols und α-Nitronaphtalins mittelst Zink, mit oder ohne Eisen, hervorzuheben: Die Verwendung von wässerigen Salzauflösungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzol, o-Azoxytoluol, p-Azoxytoluol, flüssiges Azoxyxylol, Azoxynaphtalin aus den ihnen entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction mit Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, unter Anwendung der wässerigen Lösungen von Calciumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Kaliumcarbonat und Kaliumacetat.

Nr. 43433. Cl. 22. Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 30. August 1887.

Durch Holliday ist 1880 (Engl. Patent Nr. 2757[80]) ein für die Färberei wichtiges Verfahren bekannt gegeben worden, nach welchem Azofarbstoffe sich direct auf der Faser erzeugen lassen.

Wir haben nun gefunden, dass es auch möglich ist, das diesem Verfahren zu Grunde liegende Princip — wasserunlösliche Azofarbstoffe auf der Faser, durch Zusammenbringen einer Diazoverbindung mit aromatischen Oxykörpern, zu erzeugen — der Zeugdruckerei, für welche ein derartiges Verfahren bis jetzt nicht bekannt war, zugänglich zu machen.

Während Holliday zu Färbereizwecken zuerst die vegetabilische oder animalische Faser mit einer Lösung eines aromatischen Oxykörpers sättigt oder denselben durch Bildung geeigneter Niederschläge fixirt und dann eine Lösung einer Diazoverbindung behufs Erzeugung des Farbstoffes passiren lässt, erweist sich diese Methode für Druckereizwecke als unthunlich. Abgesehen davon, dass auf diesem Wege stets ein Auslaufen des Farbstoffes, und damit ein Verwischen der Druckcontouren eintritt, werden diejenigen Stellen des Gewebes, welche weiss bleiben, oder mit anderen Farbstoffen überdruckt werden sollen, durch die Diazoverbindung, die auch sie passiren müssen, derartig afficirt, dass schon deshalb die Unmöglichkeit, in dieser Weise zu operiren, einleuchtet.

Es ist erforderlich, hier so zu arbeiten, wie es im Gegentheil für Färbereizwecke nicht rathsam ist. Zuerst muss die Diazoverbindung fixirt und dann erst durch die das Weiss nicht verändernde Naphtollösung passirt werden.

Die Schwierigkeiten, welche sich dieser Verfahrungsweise im Allgemeinen entgegenzustellen scheinen, lassen sich leicht überwinden, wenn man in folgender Weise verfährt:

Eine kalte, concentrirte, wässerige Lösung der Diazoverbindung eines aromatischen Amids wird in eine der in der Druckerei gebräuchlichen Verdickungen, am besten Gummiverdickung, eingerührt und in bekannter Weise auf das zu bedruckende animalische oder vegetabilische Gewebe aufgedruckt. Man verhängt dann den Stoff in einem kühlen Raume bis zur Trockne, zieht ihn durch eine mit freiem oder kohlensaurem Alkali alkalisch gehaltene Lösung eines Oxykörpers, wäscht gut aus und kocht mit einer Seifenlösung. Je nach der Menge und der Art der zur Anwendung gelangten Diazoverbindung oder des Oxykörpers erzielt man dann gelbe, orange, rothe, violette und blaue Druckmuster.

Dieses Verfahren beschränkt sich jedoch nicht allein auf den Gebrauch einer Diazoverbindung oder nur eines Oxykörpers, sondern eignet sich auch für Gemenge derselben, wodurch dann die beliebigsten Mischnuancen erzielt werden können.

Für die Bildung des Farbstoffes ist es irrelevant, welche Salze der Diazoverbindung zur Anwendung gelangen, ob die Lösung des Oxykörpers warm oder kalt ist, ob die Flotte freies Alkali oder alkalische Salze desselben enthält.

Praktisch brauchbare Resultate wurden bis jetzt bei Verwendung folgender Amine und Oxykörper erhalten:

Amine: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, α- oder β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazonaphtol, Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläther.

Oxykörper: Phenol, Resorcin, α- oder β-Naphtol und Dioxynaphtalin.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von in Wasser unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser für Druckereizwecke, darin bestehend, dass man zuerst eine nach der üblichen Weise dargestellte Diazo- oder Tetrazoverbindung von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, α- oder β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazonaphtol, Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenyläther, oder Gemenge derselben mit einer in den Druckereien üblichen Verdickung anrührt, aufdruckt und kalt verhängt und dann das so behandelte Gewebe durch eine alkalische Lösung von Phenol, Resorcin, α- oder β-Naphtol, oder Dioxynaphtalin, oder deren Salzen passiren lässt.

Nr. 43486. Cl. 22. Neuerung an dem durch Patent Nr. 42227 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Zusatz zum Patent Nr. 42227 vom 8. März 1887. — Vom 24. Juni 1887.

Nimmt man an Stelle des im Hauptpatente Nr. 42227 verwendeten Benzidinsulfates eine äquivalente Menge Tolidinsulfat, so erhält man auf analoge Weise eine Reihe von ähnlichen Farbstoffen, welche in der Nuance etwas blauer sind als die entsprechenden Benzidinfarbstoffe.

Beispiel: Das aus 31 kg Tolidinsulfat als Paste erhaltene Diamidodibenzolazoditolyl wird mit 300 Liter Wasser und 50 kg concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmälig mit so viel Natriumnitrit versetzt, bis ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure nachweisbar ist. Hat man zur völligen Diazotirung 14 kg Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die filtrirte Tetrazolösung in eine kalte Lösung von 22 kg Resorcin in 200 Liter Wasser und 25 kg Soda einlaufen: der Farbstoff scheidet sich als brauner, in Wasser un-

löslicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben verwendet wird.

Die gemischten Farbstoffe erhält man nach folgendem Beispiel: Das wie oben erhaltene Tetrazodibenzolazoditolyl lässt man in eine Lösung von 31,8 kg krystallisirtem Natriumnaphthionat und 46 kg Natriumacetat in 100 Liter Wasser einlaufen. Nach einstündigem Rühren fügt man 11 kg Resorcin, in 100 Liter Wasser gelöst, hinzu und lässt einen Tag stehen oder erwärmt einige Stunden auf 30 bis 50°, oder neutralisirt mit Soda; der gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und als Paste verwendet, oder getrocknet als in heissem Wasser leicht lösliches Natriumsalz zum Färben verwendet.

Patentanspruch: Combination der folgenden Tetrazokörper:

a) Tetrazodibenzolazoditolyl,
b) Tetrazoditoluolazoditolyl,
c) Tetrazodixylolazoditolyl,
d) Tetrazobenzoltoluolazoditolyl,
e) Tetrazobenzolxylolazoditolyl,
f) Tetrazotoluolxylolazoditolyl,

I. mit 2 Mol. Resorcin, II. mit je 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Resorcin.

Nr. 43493. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patent Nr. 40954 vom 28. Januar 1886. — Vom 23. April 1887.

Bei weiterer Verfolgung der in der Patentschrift Nr. 40954 näher charakterisirten Erfindung hat sich ergeben, dass in ganz analoger Weise wie die früher genannten Verbindungen auch die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Zwischenproducte bildet, welche zur weiteren Combination mit Aminen oder Phenolen befähigt sind.

Diese Zwischenproducte werden dargestellt in der Weise, dass man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 kg Benzidin bezw. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 kg o-Tolidin auf eine alkalische oder essigsaure Lösung von 34,8 kg α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 einwirken lässt, wobei sie sich als braungefärbte krystallinische Niederschläge abscheiden.

Die nach diesem Verfahren dargestellten Producte liefern bei der Einwirkung auf alkalische Lösungen von Phenolen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct im Seifenbade färben.

Bei der Anwendung von 9,4 kg Phenol, 14,4 kg α-Naphtol, 24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron oder 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron erhält man folgende Nuancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Phenol	bläulichroth	rothbraun
α-Naphtol	blauviolett	rothviolett
α-Naphtolmonosulfosäure . .	violett	blauviolett
β-Naphtoldisulfosäure R . . .	blau	blau

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproducten, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. der im Patent Nr. 40571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure combinirt.
2. Combination der nach Patentanspruch 1. erhaltenen Zwischenproducte mit Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 43515. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Orthonitrophenol.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 25. Juni 1887.

Nach den bis jetzt bekannten Methoden war es nicht möglich, bei der Darstellung von dem für die Farbenindustrie so wichtigen Orthonitrophenol die Nitrirung der Carbolsäure so zu leiten, dass die Bildung des bisher weniger werthvollen Paranitrophenols ganz oder theilweise vermieden wurde. Stets bildeten sich neben ca. 50 Proc. Ortho- 50 Proc. Paranitrophenol.

Es hat sich ergeben, dass die Darstellung des Orthonitrophenols ohne Bildung von Nebenproducten dann möglich ist, wenn man die Carbolsäure zuerst in bekannter Weise (Kekulé, Ber. 2, 330) in Paraphenolsulfosäure überführt, diese mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure nitrirt (Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 2, 1070) und die so gebildete Nitrosulfosäure dann nach der von Armstrong (Ber. 16, 2750) und Kelbe (Ber. 19, 92) für die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mitgetheilten, aber auf Nitrophenolsulfosäure bisher nicht angewendeten Methode durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf in Orthonitrophenol umwandelt.

Das genaue Verfahren zur Ueberführung der Orthonitrophenolsulfosäure in Orthonitrophenol ist folgendes:

In einer emaillirten, in einem Oelbade befindlichen Destillirblase wird ein Salz der auf bekannte Weise hergestellten Orthonitroparaphenolsulfosäure mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 60° B. versetzt und nun, während das Oelbad auf ca. 150° C. erhitzt wird, überhitzter Wasserdampf von mehr als 150° C. eingeblasen.

Es spaltet sich Schwefelsäure ab und Orthonitrophenol destillirt mit dem Wasserdampf über.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Orthonitrophenol durch Destillation der Orthonitroparaphenolsulfosäure oder deren Salze mit überhitztem Wasserdampf.

Nr. 43524. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 28. October 1886.

Die o-Diamidodiphensäure wird durch folgende Vereinfachung der von P. Griess (Ber. 1874, S. 1609 ff.) beschriebenen Methode dargestellt. Ungefähr gleiche Gewichtstheile o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° B. und Wasser werden auf 100° C. erhitzt. Dann wird eine der angewendeten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub nach und nach zugesetzt und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Die reducirte Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die o-Diamidodiphensäure in Form ihrer salzsauren Verbindung nahezu vollständig ab. Man filtrirt und reinigt vollends durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure.

Die Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure lässt durch ihre Einwirkung auf je 2 Mol. der zur Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Phenole, Amine und deren Sulfosäuren eine Reihe von Farbstoffen entstehen, welche sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, vegetabilische Faser im schwach alkalischen Bade ohne Mitwirkung von Beizen zu färben.

Von den entsprechenden Derivaten der m-Diamidodiphensäure unterscheiden sie sich durch die grössere Intensität ihrer Färbungen und durch die im Nachstehenden näher bezeichneten auffallenden Nuanceverschiedenheiten.

Folgende Farbstoffcombinationen haben praktisch verwerthbare Resultate ergeben:

1. α-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt vegetabilische Fasern im alkalischen Bade roth; beim Waschen wird die Färbung violett und nach dem Trocknen in säurefreier Atmosphäre blau. Säuren bewirken keine weitere wesentliche Veränderung. In Folge seiner ausserordentlichen Affinität zur Baumwollfaser lassen sich mit diesem Farbstoff äusserst satte dunkelblaue Färbungen erzielen.

Der entsprechende Farbstoff aus der m-Diamidodiphensäure färbt unter denselben Bedingungen eine braune Nuance.

2. β-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt vegetabilische Fasern bläulichroth, die Färbung verändert sich nur wenig beim Waschen und Trocknen. Der entsprechende Farbstoff der m-Säure färbt ein wenig intensives Gelbroth.

3. Monosulfosäuren des β-Naphtylamins. Durch Anwendung der in Alkohol löslichen Fraction des nach dem Verfahren des Patentes Nr. 20760 dargestellten β-naphtylaminsulfosauren Natrons erhält man einen die Baumwollfaser roth färbenden Farbstoff. Die der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure entsprechende β-Naphtylaminsulfosäure liefert einen Farbstoff bläulicherer Nuance. Aus der m-Säure entstehen in gleicher Weise nur orangegelbe Farbstoffe.

4. α- Naphtol-α-monosulfosäure färbt vegetabilische Fasern im alkalischen Bade intensiv blauviolett. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Säure färbt ein mageres Carmoisinroth.

5. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer). Violetter Farbstoff. Der Farbstoff der m-Säure färbt ein wenig intensives Roth.

Bezüglich der Darstellung der vorstehend genannten Farbstoffe ist im Allgemeinen zu bemerken, dass die Einwirkung der Tetrazodiphensäure eine auffallend langsame ist und in einigen Fällen sich erst im Laufe einer Woche beendigt.

Beispiel: 27,4 kg o-Diamidodiphensäure werden in 2000 Liter Wasser und 8 kg Natronhydrat gelöst. Nach Zusatz von 20 kg Salzsäure (20° B.) wird mit 13,7 kg Natriumnitrit (gelöst in der doppelten Menge Wasser) versetzt und 3 Stunden gerührt.

Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird in 50 kg β-Naphtylaminsulfosäure (entsprechend der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure), gelöst in 500 kg Wasser und 80 kg calcinirter Soda, eingetragen. Es entsteht sogleich eine rothe Lösung, welche so lange gerührt wird, bis eine Probe beim Aufwärmen keine Farbenveränderung und keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt, was, wie oben bemerkt, erst nach Ablauf von mehreren Tagen der Fall ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und, wie üblich, aufgearbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure mit 2 Mol. α- oder β-Naphtylamin, der ein alkohollösliches Natronsalz liefernden Fraction der nach dem Verfahren des Patenses Nr. 20760 dargestellten β-Naphtylaminmonosulfosäure, der der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäure, der α-Naphtol-α-monosulfosäure und der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Nr. 43644. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von rothen Farbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Diamidotriphenylmethans und seiner Homologen auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel und Dr. Otto Hoffmann, beide in Lindenau-Leipzig.

Vom 1. November 1887.

Die Bildung des Diamidotriphenylmethans geschieht sehr glatt nach der Methode von Ullmann (Ber. 18, 2094) oder der von Mazzara (ibid. 18, 334) durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd, 2 Mol. Anilin und concentrirter Salzsäure. Die Homologen aus den Toluidinen, Xylidinen und Cumidinen lassen sich in gleicher Weise leicht erhalten.

Zu gemischten Homologen des Triphenylmethans gelangt man, wenn man die aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Aminbase entstehenden Benzylidenverbindungen mit 1 Mol. des Chlorhydrats einer anderen Base erhitzt. Die Tetrazoverbindungen dieser Basen vereinigen sich mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R in alkalischer oder neutraler Lösung zu rothen Azofarbstoffen, welche Wolle langsam und gleichmässig anfärben und auf Baumwolle mittelst Beizen fixirt werden können.

Beispiel: 27,5 kg Diamidotriphenylmethan werden in 300 Liter Wasser unter Zusatz von 55 kg concentrirter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 14 kg Natriumnitrit in 60 Liter Wasser gelöst. Die klare Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 70 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium in 700 Liter Wasser und 25 kg Soda einlaufen. Der sofort entstehende Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er färbt etwas blauer als Ponceau R. Die Farbstoffe aus den homologen Tetrazoderivaten werden auf ganz gleiche Weise dargestellt, indem man statt 27,5 kg Diamidotriphenylmethan die äquivalente Menge der betreffenden Base verwendet; die daraus erhaltenen Farbstoffe sind im Allgemeinen von um so blauerer Nuance, je höher der Kohlenstoffgehalt der betreffenden Base ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der nachstehend verzeichneten Basen: Diamidotriphenylmethan, Diamidodiorthotolylphenylmethan, Diamidodiparatolylphenylmethan, Diamidodixylylphenylmethan, Diamidodicumylphenylmethan, Diamidodiphenyltolylmethan, Diamidodiphenylxylylmethan, Diamidodiphenylcumylmethan, Diamidophenyltolylxylylmethan, Diamidophenyltolylcumylmethan, Diamidophenylxylylcumylmethan auf 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 44045. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin.

Alcide François Poirrier und Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Vom 27. Juli 1887.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen, hergestellt aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin, welche aus Metanitroanilin bezw. aus dem im reinen Zustande bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin gewonnen werden.

Welcher von diesen beiden letztgenannten Körpern auch als Rohstoff angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, den betreffenden Stoff in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das erhaltene Product der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das diazotirte Azoxyderivat mit gewissen Stoffen, z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den primären, secundären und tertiären Aminen, den Diaminen oder deren Sulfo- und Carboxylderivaten, zu Farbstoffen zu combiniren.

I. Darstellung des Azoxyanilins durch Reduction des Metanitranilins in alkalischer Flüssigkeit und Diazotirung desselben.

13,4 kg Metanitranilin werden in 1100 Liter kochenden Wassers gelöst. In diese Lösung schüttet man 144 kg Aetznatronlauge von 36° B., erhitzt die Lösung bis zum Siedepunkte und fügt derselben nach und nach und vorsichtig 19 kg Zinkstaub zu. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher das Reductionsproduct in fast reinem Zustande ist. Man reinigt dieses Product durch einfache Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser.

10,6 kg dieses Reductionsproductes werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 Liter Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und setzt derselben nach und nach eine Lösung von 9,6 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser zu.

II. Darstellung von Farbstoffen aus Azoxyanilin.

Farbstoff mit α-Naphtolsulfosäure.

Die das diazotirte Azoxyanilin enthaltende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtolsulfosaurem Natron und 10 kg Natriumcarbonat, in 2000 Liter Wasser gelöst, vermischt. Man lässt die Flüssigkeit ruhig

stehen und fällt sodann mit Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Farbstoff mit Metatoluylendiamin.

Die das diazotirte Azoxyanilin enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 12,2 kg Metatoluylendiamin in 1100 Liter Wasser versetzt und dem Gemisch ein Ueberschuss von Natriumcarbonat zugefügt. Man fällt durch Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt braun und ist in Wasser wenig löslich.

Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure oder das Metatoluylendiamin durch die entsprechende Menge eines der folgenden Körper, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche beim Färben die folgenden Nuancen geben:

β-Naphtolsulfosäure orange, in Wasser leicht löslich;
β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) lebhaft roth, in Wasser leicht löslich;
Resorcin lebhaft gelb, in Wasser wenig löslich;
Naphthionsäure orange, in Wasser wenig löslich;
β-Naphtylaminsulfosäure orangegelb, in Wasser hinreichend löslich;
α-Naphtylamin roth, in Wasser unlöslich.

III. Darstellung des Azoxytoluidins durch Reduction des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins in alkalischer Flüssigkeit und Diazotirung desselben.

Man verfährt wie unter I. für das Metanitranilin angegeben. Einer kochenden Lösung von 15,2 kg Nitrotoluidin in ungefähr 1200 Liter Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. setzt man in kleinen Mengen 19 kg Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser reinigt.

8 kg dieses Reductionsproductes werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. gelöst und auf 600 Liter mit Wasser verdünnt. Man setzt dieser Lösung alsdann nach und nach und unter Abkühlung 4,7 kg Natriumnitrit, in 15 Liter Wasser gelöst, hinzu.

IV. Darstellung von Farbstoffen aus Azoxytoluidin.

In die Lösung der Diazoverbindung des Azoxyderivates schüttet man 16,3 kg α-naphtolsulfosaures Natron, in 2000 Liter Wasser gelöst und setzt 100 kg Natriumcarbonat zu. Sobald die Reaction beendet ist, kann der Farbstoff durch Kochsalz leicht ausgefällt werden. Er färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich.

Wenn man in gleicher Weise mit den folgenden Körpern verfährt, so erhält man Farbstoffe, welche die folgenden Nuancen geben:

β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) roth, leicht löslich in Wasser;
Resorcin gelbbraun, wenig löslich in Wasser;

Naphthionsäure röthlich gelb, wenig löslich in Wasser;
Phenol lebhaft gelb, unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser;
α-Naphtylamin braun.

Sämmtliche in der Beschreibung genannten Farbstoffe haben die Eigenschaft, nicht gebeizte Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle im neutralen, alkalischen oder sauren Bade und Baumwolle oder Wolle mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein angewendeten Beizen oder Salzen zu färben.

Die Verhältnisszahlen der angewendeten Reagentien und die Art des benutzten Reductionsmittels können andere als die angegebenen sein.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azoxyanilin aus Metanitranilin und von Azoxytoluidin aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch Reduction in alkalischer Lösung mittelst Zinkstaubes.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin oder Metatoluylendiamin.
3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxytoluidins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, Phenol oder α-Naphtylamin.

Nr. 44089. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Zusatz zum Patent Nr. 41819 vom 5. October 1886.
Vom 26. Februar 1887.

Der nach Beispiel II. des Hauptpatentes erhaltene congorothähnliche Farbstoff lässt sich weiter diazotiren und die Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser in den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure umwandeln, im Sinne des Patentes Nr. 28820. Man erhält einen blaurothen, auf Wolle im sauren Bade anziehenden Farbstoff.

Beispiel: Der aus 10 kg Metadiamidodiphensäure und Naphthionsäure erhaltene Farbstoff wird in Wasser gelöst, durch Eiszusatz auf 5° gekühlt und mit 16,5 kg Salzsäure gefällt. Die voluminös ausgeschiedene Farbstoffsäure wird mit Leichtigkeit durch eine Lösung von 5,2 kg Nitrit diazotirt. Nach 5- bis 6stündigem Stehen wird aufgekocht, ammoniakalisch gemacht und ausgesalzen.

Ersetzt man im Beispiel III. des Hauptpatentes das Diphenyl-

amin durch die äquivalente Menge einer tertiären Base, wie z. B. Dimethylanilin, so entstehen Baumwolle im alkalischen Bade gelbroth färbende Farbstoffe. Die Reaction tritt hier nicht so heftig ein und kann ohne Kühlung vorgenommen werden.

Wird im Beispiel I. des Hauptpatentes das naphtoldisulfosaure Natron durch die äquivalente Menge salicylsauren Natrons ersetzt, so entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff.

Patentansprüche:

1. Umwandlung des Naphthionsäurefarbstoffes in den der α-Naphtol-α-monosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.
2. Vereinigung der Tetrazodiphenyldicarbonsäure mit 2 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Salicylsäure.

Nr. 44161. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gelbrothen Baumwollenfarbstoffes aus der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure und Resorcin.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 24. Juni 1887.

10 kg Metadiamidodiphensäure werden, wie bekannt, diazotirt (Beispiel I., Patent Nr. 41819) und in eine Lösung von 8,2 kg Resorcin und 20 kg Soda in 100 Liter Wasser einlaufen gelassen.

Es entsteht eine schwarz dunkelrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff durch Aussalzen abscheiden lässt.

Patentanspruch: Vereinigung der Tetrazoverbindung der Metadiamidodiphensäure mit 2 Mol. Resorcin.

Nr. 44170. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.

Dr. R. Nietzki in Basel (Schweiz).

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.)

Vom 16. November 1887.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die nitrirten Diazoverbindungen sich mit gewissen Oxycarbonsäuren zu Azofarbstoffen combiniren, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallische Beizen anfärben. Die dazu geeigneten Oxycarbonsäuren sind vorzüglich die Salicylsäure und die α-Oxynaphtoësäure.

Beispiel I.

10 kg Metanitranilin werden in 40 kg Salzsäure von 20° B. und 150 Liter Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 kg Nitrit,

gelöst in der nöthigen Menge Wasser, zugefügt. Nach einigem Stehen lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calcinirter Soda in etwa 150 Liter Wasser einlaufen. Der zum grössten Theil sich ausscheidende Farbstoff wird durch Kochsalz völlig ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in die Form einer Paste gebracht.

Das Metanitranilin kann durch die gleiche Menge Paranitranilin sowie durch die Aequivalente der isomeren Nitrotoluidine (11 kg) oder Nitroxylidin (11,8 kg) ersetzt werden.

Die erwähnten Nitrokörper erzeugen mit Salicylsäure gelbe bis orangegelbe, mit α-Naphtoësäure tiefbraune Farbstoffe.

Da letztere für die technische Verwendung zu schwer löslich sind, bedient man sich zur Combination mit α-Oxynaphtoësäure zweckmässig der von Nietzki und Benckiser (Ber. 18, 294) beschriebenen Orthonitranilinsulfosäure.

Beispiel II.

5 kg orthonitranilinsulfosaures Kalium werden in 50 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 10 kg Salzsäure und 1,5 kg Natriumnitrit die Diazoverbindung hergestellt. Die Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von 3,5 kg α-Oxynaphtoësäure und 7 kg calcinirter Soda in 50 Liter Wasser einlaufen und fällt den entstehenden Farbstoff mit Kochsalz.

Patentanspruch: Verfahren, zur Darstellung von Farbstoffen:

1. durch Einwirkung von Salicylsäure auf die Diazokörper, welche aus folgenden Nitraminen dargestellt werden: m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 77,5°), o-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 114°), p-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 128°), m-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107°), statt welcher Körper auch die durch partielle Reduction des technischen Binitrotoluols sowie die durch Nitrirung der technischen Toluidine erhaltenen Gemenge benutzt werden können, ferner das durch Nitriren des technischen Xylidins erhaltene Nitroxylidin;
2. durch Combination der o-Nitrodiazobenzolsulfosäure mit α-Oxynaphtoësäure.

Nr. 44171. Cl. 22. Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Dinitrodiazobenzol auf die Mono- und Disulfosäure des β-Naphtylamins.

Dr. Otto N. Witt.

Vom 18. November 1887.

Zu einer überschüssigen, mit kohlensaurem oder essigsaurem Natrium versetzten Auflösung von 23 Thln. einer β-Naphtylaminmonosulfosäure lässt man langsam und unter stetem Umrühren die eiskalte

Lösung eines Dinitrodiazobenzolsalzes fliessen, welches unmittelbar vorher aus 18,5 Thln. Dinitroanilin (1.2.4 vom Schmelzpunkt 175 bis 180°) nach bekannten Methoden bereitet wurde. Der Farbstoff scheidet sich sofort in tief blauvioletten Flocken aus und kann durch Filtriren, Abpressen, Umlösen und Aussalzen völlig rein erhalten werden. Er färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in tief violetten Tönen.

Die verschiedenen Sulfosäuren des β-Naphtylamins liefern bei diesem Verfahren Farbstoffe, welche sich weder in der Nuance noch auch in anderen Eigenschaften wesentlich technisch von einander unterscheiden. Am bequemsten ist die Verwendung der leicht zugänglichen sogenannten Brönner'schen Säure oder der ihr sehr ähnlichen β-Naphtylamin-δ-sulfosäure.

Aus der von Meister, Lucius und Brüning'schen β-Naphtoldisulfosäure R sich ableitenden, durch Behandlung mit Ammoniak aus ihr erhaltenen β-Naphtylamindisulfosäure entsteht durch Vereinigung mit Dinitrodiazobenzol ebenfalls ein dunkelvioletter Farbstoff, welcher etwas leichter löslich ist als die aus den genannten Monosulfosäuren erhaltenen.

Patentanspruch: Die Darstellung violetter Azofarbstoffe durch die Einwirkung des dem Gottlieb'schen Dinitroanilin ($NH_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) entsprechenden Dinitrodiazobenzols auf die Mono- und Disulfosäuren des β-Naphtylamins.

Nr. 44209. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen und zur Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden Basen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 27. September 1887.

Die p-Phenolsulfosäure vereinigt sich mit Diazobenzol und Diazotoluol zu Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zu Hydroxyl in die Orthostellung getreten ist. Zur Bildung dieser bisher unbekannten Farbstoffe ist das Arbeiten in sehr concentrirter Lösung erforderlich. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit.

Werden die basischen Salze der Oxyazokörper mit Halogenalkylen, ätherschwefelsauren Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in denen der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist.

Z. B. 30 kg benzolazo-p-phenolsulfosaures Natron werden in 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst und 11 kg Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet.

Die Aether unterscheiden sich von den ursprünglich angewendeten Farbstoffen durch bedeutend geringere Löslichkeit, besonders in alkalischen Flüssigkeiten, und können daher leicht rein erhalten werden.

Werden die Lösungen der ätherificirten Farbstoffe mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden Oxydiphenylbasen.

Beispiel I.

32,8 kg benzolazo-p-phenetolsulfosaures Natron werden in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefällt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5—N{=}N—C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\end{cases} + 2H = NH_2—C_6H_4—C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\\NH_2\end{cases}.$$

Beispiel II.

38,1 kg toluolazoamyloxyphenylsulfosaures Natron werden in Wasser vertheilt und mit 8 kg Zinkstaub und Natronlauge so lange erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und erhält aus der salzsauren Lösung mit essigsaurem Natron die Diamidoamyloxyphenyltolylsulfosäure als krystallinischen Niederschlag.

Die Monosulfosäure der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls gehen beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in die neutralen Sulfate der entsprechenden Diamine über. Die Reaction verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$NH_2—C_6H_4—C_6H_2\begin{cases}OR\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + H_2O = \left\{NH_2—C_6H_4—C_6H_3\begin{cases}OR\\NH_2\end{cases}\right\}H_2SO_4.$$

Z. B. 30,8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 kg Wasser 6 Stunden auf ca. 170° in geschlossenem Gefässe erhitzt. Der Autoclaveninhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche freie Base abscheiden. In analoger Weise werden die homologen Aether des Diamidooxydiphenyls und die Aether des Diamidooxyphenyltolyls erhalten.

Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche sich mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Monosulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen durch Reduction der Methyl-, Aethyl-, Propyl-

Butyl-, Amyl-, Benzyl-Aether der Benzolazo-p-phenolsulfosäure und der Toluolazo-p-phenolsulfosäure.

2. Verfahren zur Darstellung der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 1. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100°.

Nr. 44269. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsproduct.

Alcide François Poirrier und Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Vom 28. August 1887.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von Azofarbstoffen durch Reduction des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit und durch Combination des Polyazoderivates des Dinitrobenzils mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol, α-Disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

I. Darstellung des Reductionsproductes des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit und Darstellung des Polyazoderivates.

Dinitrobenzil ist die Verbindung, welche man erhält, wenn man das durch Oxydation des Benzoïns gewonnene Benzil nitrirt. Die Darstellung des Nitroderivates geschieht nach den Angaben von Zagumenny (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1872, S. 1100).

Die Darstellung des Dinitrobenzils wird noch vereinfacht, indem man Benzoïn direct nach denselben Angaben nitrirt, insofern alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen.

Die Reduction des Dinitrobenzils geschieht in folgender Weise:

5 kg Dinitrobenzil werden mit 50 Liter Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° B. gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Portionen 10 kg Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und lässt 20 bis 30 Minuten kochen. Sodann neutralisirt man das Ganze mit 22,6 kg kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazoderivates dienen.

Es ist nicht gelungen, diese Reductionsproducte zu isoliren. Die Flüssigkeiten enthalten nach der Reduction Amidoderivate, welche direct zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden können.

Um das Polyazoderivat darzustellen, nimmt man von der Lösung des Reductionsproducte seine Menge, welche 12,1 kg des Amidoderivates

entspricht. Man setzt derselben 22 kg Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 kg einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 33 Proc. hineinfliessen; man rührt dann während einiger Augenblicke um und lässt 2 bis 3 Stunden reagiren.

II. Darstellung der Farbstoffe.

1. Mit α-Naphtol-α-monosulfosäure. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron vermischt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Man lässt die Flüssigkeit während einiger Zeit ruhig stehen und fällt hierauf durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser leicht löslichen Farbstoff.

2. Mit Metaphenylendiamin. Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 10,8 kg Metaphenylendiamin in 1000 Liter Wasser versetzt und dem Gemisch eine hinreichende Menge Natriumcarbonat zugefügt, damit die Lösung nach Vollendung der Reaction schwach alkalisch bleibt. Man fällt durch Kochsalz. Der erhaltene Farbstoff färbt rothbraun.

Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure oder das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge eines der folgenden Körper, so gewinnt man analoge Farbstoffe.

Diphenylamin giebt einen orangegelben, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

α-Naphtylamin giebt einen rothvioletten, sehr leicht löslichen Farbstoff.

Naphthionsäure giebt einen braunen, löslichen Farbstoff.

β-Naphtol-α-disulfosäure giebt einen violetten, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff.

Die in der Beschreibung genannten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen der angegebenen Reagentien können verändert werden und das anzuwendende reducirende Agens kann ein anderes sein; denn die Erfahrung hat gelehrt, dass das Zink durch die äquivalente Menge arseniger Säure oder Zinnoxydul etc. ersetzt werden kann.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, bestehend in der Combination des Polyazoderivates des durch Reduction des Dinitrobenzils in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Productes mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Nr. 44554. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azoxyproducten aus Nitrotoluidin und Nitroxylidin und von Farbstoffen aus denselben.

Alcide François Poirrier und Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Zusatz zum Patent Nr. 44045 vom 27. Juli 1887.
Vom 6. September 1887.

In dem Hauptpatente ist ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Metanitranilin bezw. aus dem bei 107° C. schmelzenden Nitrotoluidin beschrieben worden.

Der Gegenstand des vorliegenden Zusatzpatentes bildet die Anwendung desselben Verfahrens auf die Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in reinem Zustande bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin bezw. aus dem in reinem Zustande bei 123° schmelzenden Nitroxylidin.

Welcher von diesen beiden Körpern als Rohstoff auch angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, das nitrirte Amin in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das Reductionsproduct der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das so erhaltene Polyazoderivat mit gewissen Stoffen, wie z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den Naphtolen, den Oxynaphtolen, den primären, secundären und tertiären Aminen, den Diaminen, sowie den Alkyl-, Sulfo- und Carboxylderivaten aller dieser Körper zu combiniren.

I. Darstellung von Farbstoffen aus dem bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin.

a) Darstellung des Reductionsproductes des Nitrotoluidins und des Polyazoderivates. Man trägt in 300 Liter Wasser 15,2 kg Nitrotoluidin ein, lässt aufkochen und setzt nach und nach 15 kg Zinkstaub von 88 Proc. und 100 kg Aetznatronlauge vom spec. Gew. 1,36 hinzu.

Der Zinkstaub und die Lauge werden im Zeitraum von einer Stunde in zwei Portionen zugegeben. Man erhitzt während 8 bis 10 Stunden, lässt abkühlen und filtrirt. Der Niederschlag bildet das Reductionsproduct, welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Man nimmt 12 kg dieses Productes und löst dieselben in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 600 Liter Wasser. Alsdann setzt man der Lösung nach und nach und unter Abkühlen eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser hinzu.

b) Darstellung der Farbstoffe. Die Darstellung des Farbstoffes, welcher mit α-Naphtol-α-monosulfosäure erhalten wird, geschieht in folgender Weise: Die das Polyazoderivat enthaltende, von den 12 kg des Reductionsproductes herrührende Flüssigkeit wird mit 22,5 kg

α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 kg Natriumcarbonat, in 2000 Liter Wasser gelöst, vermischt. Man lässt einige Stunden stehen und fällt durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser löslichen Farbstoff.

Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die äquivalenten Mengen der folgenden Körper, so erhält man analoge Farbstoffe.

Die β-Naphtol-α-disulfosäure giebt einen lebhaft rothen Farbstoff, welcher in Wasser löslich ist und leicht durch Kochsalz gefällt wird.

Die β-Naphtol-β-monosulfosäure giebt einen orangen, leicht löslichen Farbstoff; Resorcin einen gelben, wenig löslichen Farbstoff; Metaphenylendiamin einen gelbbraunen, wenig löslichen Farbstoff; β-Naphtylaminsulfosäure einen orangen, hinreichend löslichen, durch Kochsalz leicht zu fällenden Farbstoff; α-Oxynaphtoësäure einen braunen, hinreichend löslichen Farbstoff; α-Naphtylamin einen rothbraunen Farbstoff.

II. Darstellung von Farbstoffen aus dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin.

a) Darstellung des Reductionsproductes des Nitroxylidins und des Polyazoderivates. Einer kochenden Lösung von 16,6 kg Nitroxylidin in ungefähr 1300 Liter Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. setzt man nach und nach 19 kg Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation aus Alkohol reinigt.

13,5 kg dieses Reductionsproductes werden in 25 kg Salzsäure und 600 Liter Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und giesst in dieselbe nach und nach eine Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser hinein.

b) Darstellung der Farbstoffe. Die Darstellung des Farbstoffes, welcher aus α-Naphtol-α-monosulfosäure gewonnen wird, geschieht z. B in folgender Weise:

Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird in eine Lösung von 22,5 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 kg Natriumcarbonat in 2000 Liter Wasser hineinfliessen gelassen. Nach einigen Stunden ist der Farbstoff gebildet. Man fällt ihn leicht durch Kochsalz; er färbt roth.

Wenn man die 22,5 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure durch die äquivalente Menge eines der folgenden Körper ersetzt, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche die folgenden Eigenschaften haben:

β-Naphtol-β-monosulfosäure: orange Farbstoff, leicht löslich und durch Kochsalz leicht fällbar.

α-Naphtol-α-disulfosäure: lebhaft rother Farbstoff, leicht löslich und durch Kochsalz leicht zu fällen.

Resorcin: gelber Farbstoff, wenig löslich.

α-Naphtylamin: brauner Farbstoff, sehr wenig löslich.

Die sämmtlichen in der Beschreibung genannten Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den verschiedenen, in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Die Verhältnisszahlen der angegebenen Reagentien können verändert werden.

Patentansprüche:

1. Die Anwendung des im Anspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 44045 geschützten Verfahrens auf die Darstellung der Azoxyderivate des bei 78° schmelzenden Nitrotoluidins und des bei 123° schmelzenden Nitroxylidins in alkalischer Flüssigkeit.
2. Die Anwendung der nach Anspruch 1. erhaltenen Azoxyverbindungen zur Darstellung von Azofarbstoffen, indem man:
   a) das Azoxytoluidin mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, Resorcin, Metaphenylendiamin, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Oxynaphtoësäure oder α-Naphtylamin combinirt;
   b) das Azoxyxylidin mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, Resorcin oder α-Naphtylamin combinirt.

Nr. 44650. Cl. 22. Neuerung im Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffes.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweites Zusatzpatent zu Nr. 38802 vom 19. November 1885.
Vom 15. Juni 1887.

Aehnlich wie die β-Naphtol-δ-monosulfosäure (Ber. 20, 1426), erzeugt auch diejenige Naphtolsulfosäure, welche aus der von Armstrong durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin erhaltenen Naphtalindisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali entsteht, mit Tetrazodiphenoläthern brauchbare blaue Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und dem unter dem Namen Benzoazurin (Patent Nr. 38802) in den Handel gebrachten blauen Farbstoff sehr ähnlich sind.

Auch lässt sich durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. dieser Armstrong'schen α-Naphtolsulfosäure ein Zwischenproduct erhalten, welches, wie die im Patent Nr. 40247 beschriebenen Producte, bei seiner weiteren Einwirkung auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren, eine Reihe neuer Farbstoffe erzeugt, welche ebenfalls ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Producte ist dem im Patent Nr. 38802 nebst Zusatzpatenten ausführlich beschriebenen vollkommen

gleich, auch sind die auf diese Weise erzielten Resultate kaum von denjenigen des Hauptpatentes zu unterscheiden.

Als Beispiele des genaueren Verfahrens mögen folgende dienen:

Eine das Salz eines Diamidodiphenoläthers enthaltende wässerige Lösung von bestimmtem Gehalt wird mit Salzsäure und Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirt und die so erhaltene Tetrazodiphenolätherlösung darauf langsam in eine kalte, bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von naphtolsulfosaurem Natron einlaufen gelassen. Letztere wird erhalten durch Verschmelzen von Armstrong's Naphtalindisulfosäure mit Alkali, unter Vermeidung des durch Patent Nr. 41934 geschützten Verfahrens.

Es bildet sich ein blauer Niederschlag, der abfiltrirt und getrocknet jenen Farbstoff darstellt, der in seiner Eigenschaft wenig von dem unter Beispiel b) des Hauptpatentes beschriebenen Product verschieden ist. Sind zum Diazotiren 10 kg Natriumnitrit verbraucht worden, so sind 36 kg naphtolmonosulfosaures Natron zur Farbstoffbildung erforderlich.

Wendet man jedoch nur 18 kg naphtolmonosulfosaures Natron und an Stelle von Soda essigsaures Natron an, so bildet sich nach einigem Stehen in der Kälte ein schwarzer Niederschlag, der jenes oben erwähnte Zwischenproduct darstellt, das an sich noch kein Farbstoff ist, jedoch bei seiner weiteren Einwirkung auf Phenole, Amine oder deren Sulfosäuren eine Reihe verschiedener Farbkörper bildet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffes durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyläther (wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther) mit 2 Mol. derjenigen α-Naphtolsulfosäure, welche durch Verschmelzen der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure mit Alkali entsteht.
2. Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproductes, das noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen und Aminen zu Farbstoffen zu verbinden, durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther (wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther) mit 1 Mol. der im Anspruch 1. charakterisirten Naphtolsulfosäure.

Nr. 44770. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Erstes Zusatzpatent zu Nr. 44209 vom 27. Septbr. 1887.
Vom 1. November 1887.

Wird dem Verfahren des Hauptpatentes der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus α-Diazonaphtalin und p-Phenolsulfosäure entsteht,

so erhält man in analoger Weise Derivate des Diamidooxyphenylnaphtols. Z. B. 37,8 kg naphtalinazophenetolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendeter Reduction wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure ausgefällt.

Die Benzolazoparaphenolsulfosäure und die Toluolazoparaphenolsulfosäure liefern bei gemässigter Einwirkung von Reductionsmitteln in glatter Weise die Diamidooxydiphenylsulfosäure bezw. die Diamidooxyphenyltolylsulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Basen über.

Beispiel I.

30 kg benzolazophenolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und zu der kalt gehaltenen Lösung allmälig eine saure Lösung von 19 kg Zinnchlorür zugegeben. Man lässt unter öfterem Rühren so lange stehen, bis kein unangegriffener Farbstoff mehr vorhanden ist, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung stark ein. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Diamidooxydiphenylsulfosäure in Krystallen aus.

Dasselbe wird in einem geschlossenen Gefässe 8 Stunden auf 170° C. erhitzt. Es bildet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidooxydiphenyls.

Beispiel II.

31,4 kg toluolazophenolsulfosaures Natron werden in angegebener Weise reducirt und das Zinn mit Zink entfernt.

Durch essigsaures Natron wird die schwer lösliche Diamidooxyphenyltolylsulfosäure abgeschieden. Diese wird mit Wasser unter Druck erhitzt, wobei quantitativ das Sulfat des Diamidooxyphenyltolyls entsteht.

Patentansprüche:

1. Verwendung der Naphtalinazophenolsulfosäure an Stelle der Benzolazophenolsulfosäure in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren.
2. Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Reduction der Benzol- bezw. Toluolazophenolsulfosäure.
3. Verfahren zur Darstellung des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls durch Erhitzen der nach 2. erhaltenen Sulfosäuren mit Wasser über 100° C.

Nr. 44775. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Drittes Zusatzpatent zu Nr. 38802 vom 19. November 1885.
Vom 21. December 1887.

Durch die Patente Nr. 38802 und 40247 sind eine grosse Zahl blauer, direct färbender Farbstoffe geschützt, welche durch die Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Naphtolsulfosäuren entstehen.

Zur Zeit der Entnahme dieser Patente war nur ausser der β-Naphtol-δ-monosulfosäure, deren Farbstoffe mit Dianisidin den Gegenstand des zweiten Zusatzes zum Patente Nr. 38802 bilden, auch die in dem Patente Nr. 40571 beschriebene α-Naphtoldisulfosäure S noch nicht bekannt. Auch diese Säure lässt sich, wie sich gezeigt hat, mit Dianisidin zu blauen Azofarbstoffen combiniren. Die Darstellung derselben geschieht in folgender Weise:

I. 31,7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther werden in 100 Liter Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 1000 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 kg des Natronsalzes der nach dem Patente Nr. 40571 dargestellten Naphtoldisulfosäure S in 1000 Liter Wasser einfliessen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Man erhält so einen Farbstoff, welcher Wolle im neutralen Bade, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlich blau färbt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet.

II. Lässt man in Beispiel I. an Stelle von 75 kg des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure S nur die Hälfte einwirken, so dass auf 1 Mol. Dianisidin nur 1 Mol. der Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem Patent Nr. 40247 gezeigt wurde, ein Zwischenproduct, welches noch eine Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen.

Zur Darstellung dieses Zwischenproductes lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenoläther, hergestellt aus 31,7 kg salzsaurem Dianisidin, in eine essigsaure oder durch Soda alkalisch gehaltene, kalte Lösung von 36 kg α-naphtoldisulfosaurem Natron einfliessen. Combinirt man das so gebildete Zwischenproduct nun mit einer alkalischen Auflösung von Naphtolen oder deren Sulfosäuren, so bilden sich eine grosse Zahl blauer Farbstoffe von rothblauen bis grünblauen Nuancen.

Dabei kommen zur Verwendung:

14,4 kg α-Naphtol, 14,4 kg β-Naphtol, 22,3 kg α-Naphtolmonosulfosäure, 22,3 kg β-Naphtol-β-monosulfosäure, 22,3 kg β-Naphtol-δ-monosulfosäure, 34,8 kg β-Naphtoldisulfosäure R.

Die Abscheidung der Farbstoffe geschieht durch Aussalzen mit Kochsalz, Abpressen und Trocknen.

Die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe färben Baumwolle direct im Seifenbade, und zwar der aus:

α-Naphtoldisulfosäure S und α-Naphtol graublau,
„ S „ β-Naphtol blau,
„ S „ α-Naphtolmonosulfosäure grünblau,
„ S „ β-Naphtol-β-monosulfosäure grünblau,
„ S „ β-Naphtol-δ-monosulfosäure grünblau,
„ S „ β-Naphtoldisulfosäure R grünblau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, direct färbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenolmethyl- oder Aethyläthers mit 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 zu einem Zwischenproduct vereinigt und dasselbe dann mit je 1 Mol. α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-β- oder -δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure S oder α-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen combinirt.

Nr. 44779. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. Januar 1888.

Von Griess ist Ber. 14, 300 ein Verfahren zur Darstellung von Benzidindisulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt und alsdann in den Patenten Nr. 27954 und 33088 nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaction unter Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden.

Ferner ist durch das Patent Nr. 38664 gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung, als auch besonders bei dem $1^1/_2$ stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° C. eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, charakteristisch unterscheidet.

Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° C. erhitzt.

a) $$\begin{matrix} C_6H_4—NH_2(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4—NH_2(H_2SO_4) \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2OH \\ C_6H_3—NH_2 \\ | \\ C_6H_4—NH_2(H_2SO_4) \end{matrix} + H_2O$$

b) $$\begin{matrix} C_6H_4—NH_2(H_2SO_4) \\ | \\ C_6H_4—NH_2(H_2SO_4) \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2OH \\ C_6H_3—NH_2 \\ | \\ C_6H_3—NH_2 \\ SO_2OH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Auf diese Weise wird alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono- und -disulfosäure verwandelt, so dass unter Benutzung des in dem Patent Nr. 38664 angegebenen Trennungsverfahrens mit Leichtigkeit die Bildung dieser bisher schwer zugänglichen Substanzen in chemisch reiner Form ermöglicht ist.

Je nach der Dauer des Backens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der Disulfosäure. Am besten operirt man in folgender Weise:

50 kg Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die einem Molecül äquivalente Menge monohydratische Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser (also 17,5 kg H_2SO_4) hinzugefügt. Man dampft den so gebildeten dünnen Brei in einem emaillirten Kessel zur Trockne ein, pulverisirt das entstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt es in einem Backofen auf ca. 200° C. Nachdem eine Vorprobe gezeigt, dass alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach 24 stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte bis zur schwach sauren Reaction angesäuert. Das Gemenge der gebildeten Mono- und Disulfosäure fällt dann als ein grauweisser Niederschlag aus und kann nach der im Patent Nr. 38664 angegebenen Methode getrennt werden.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Mono- und Disulfosäure des Benzidins zeigte sich in sämmtlichen Eigenschaften mit den in dem Patent Nr. 38664 und Ber. 14, 300 beschriebenen Substanzen identisch. Auch waren die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe vollkommen gleich denen, welche in den Patenten Nr. 27954 und 38664 geschützt sind.

Wendet man nun an Stelle des Benzidins das saure schwefelsaure Salz des homologen o-Tolidins an, ohne an den sonstigen Bedingungen etwas zu ändern (also auf 50 kg o-Tolidinsulfat 16 kg H_2SO_4), so bildet sich ein Gemenge von Tolidinmono- und -disulfosäure.

Die Trennung der Tolidinmono- und -disulfosäuren beruht auf dem Verhalten dieser Säuren gegen Essigsäure.

Die Monosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäure erst durch Zusatz von mineralischen Säuren abgeschieden wird.

In kaltem wie in heissem Wasser löst sich die Monosulfosäure nur wenig, und sie scheidet sich deshalb aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten nicht ab.

Die Säure wird durch wiederholtes Ausfällen aus Salzlösungen gereinigt und als ein körniger Niederschlag erhalten.

Die Salze zeigen in gleicher Weise ein geringes Krystallisationsvermögen, sie krystallisiren aus heissen, concentrirten Lösungen beim Abkühlen derselben nur als krystallinische Gebilde.

Wie die Benzidinmonosulfosäure, so giebt auch die Tolidinmonosulfosäure eine leicht lösliche Diazoverbindung.

Im Gegensatz zur Monosulfosäure ist die Tolidindisulfosäure in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, und es scheidet sich die Säure beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in weissen Nädelchen ab.

Die Salze der Säuren sind gleichfalls in wohl ausgebildeten Krystallformen zu erhalten; das Natronsalz krystallisirt in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden, glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln.

Die Diazoverbindung der Tolidindisulfosäure ist äusserst schwer löslich und von gelbem Aussehen. Diese Reaction verläuft auch dann noch glatt, wenn man die schwefelsauren Salze des Benzidins und Tolidins mit mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure, z. B. mit der doppelt berechneten Menge, zur Trockne eindampft und dem Backprocess unterwirft.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure durch Erhitzen der sauren schwefelsauren Salze des Benzidins oder Tolidins mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure während längerer Zeit auf Temperaturen bis 220° C.

Nr. 44784. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zu Nr. 33088 vom 20. Januar 1885. — Vom 9. Februar 1888.

Gegenstand des Patentes Nr. 27954 ist die Darstellung einer Reihe neuer Benzidinsulfonsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben. In dem Patent Nr. 33088 ist eine Methode zur praktischen Darstellung derselben beschrieben worden, welche auf der einfachen und bequemen Herstellung des Benzidinsulfons selbst und der Ueberführung dieser Körper in Sulfosäuren basirt.

Es hat sich nun ergeben, dass sich dasselbe Verfahren in derselben bequemen Weise auch zur Darstellung des Tolidinsulfons und von Sulfonsäuren aus demselben verwerthen lässt, wenn an Stelle des im Patent Nr. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das homologe Orthotolidinsulfat gesetzt wird.

Trägt man Orthotolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter 100° C. das Orthotolidinsulfon, welches beim Erhitzen mit überschüssig rauchender Säure auf Temperaturen über 100 bis 170° C. in Tolidinsulfonmono- bezw. -disulfosäure übergeführt wird. Am besten verfährt man in folgender Weise: 1 Thl. Tolidinsulfat wird mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure von 40° C., Anhydrid ca. 2 Stunden bis 80° C. erhitzt, das Reactionsproduct auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Tolidinsulfonsulfat abgepresst, mit Alkali behufs Entfernung etwa vorhandener Sulfosäuren in die freie Basis übergeführt, wiederum abfiltrirt, dann mit Alkohol zur Entfernung von etwa vorhandenem unverändertem Tolidin ausgekocht, in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge das Tolidinsulfon ausgefällt.

Man erhält so in quantitativer Ausbeute das Tolidinsulfon als gelbgrünen amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter heisser Salzsäure leicht löst, beim Erkalten aber das salzsaure Salz als braungelbe Nadeln auskrystallisiren lässt.

Das Sulfat ist in reinem Wasser schwer, in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich. Beide Salze werden durch Kochen mit Wasser leicht zersetzt unter Bildung der Base.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich eine braun gefärbte, in Wasser schwer lösliche Tetrazoverbindung.

Trägt man nun das so gebildete Tolidinsulfonsulfat in rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt auf 120° C., oder erhitzt man die zur Darstellung des Tolidinsulfons bei 80° C. erhaltene Schmelze auf 120° C., bis eine Probe in alkalischem Wasser löslich geworden, also alles Sulfon in Sulfonsäure übergeführt ist, so findet man nach dem Eingiessen der Schmelze in Wasser zwei neue, bis jetzt nicht bekannte Tolidinsulfonsulfosäuren, und zwar die Mono- und Disulfosäure, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies die Disulfosäure nicht thut.

Man kann diese letztere Eigenthümlichkeit zur Trennung der beiden Sulfosäuren benutzen und erhält dieselbe dann als zwei in neutralem, kaltem Wasser schwer löslich gefärbte Substanzen, welche sich in Alkali leicht unter Bildung gelb gefärbter Salze auflösen, die durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Während die Monosulfosäure in reinem, kochendem Wasser unlöslich ist, löst sich die Disulfosäure in kochendem Wasser leicht auf und fällt aus der Lösung beim Erkalten auf Zusatz von Säure quantitativ wieder aus.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselben bilden sich gelbbraun gefärbte Tetrazoverbindungen, welche beide in Wasser schwer löslich sind.

Alle drei Körper, sowohl das Tolidinsulfon wie dessen Mono- und Disulfosäuren, geben in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Amiden, Phenolen und deren Sulfosäuren brauchbare direct färbende Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent Nr. 33088 verwendeten Benzidinsulfats das Orthotolidinsulfat gesetzt wird.

Nr. 44797. Cl. 22. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zu Nr. 31658 vom 14. Juni 1884. — Vom 23. April 1887.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Mol. Salicylsäure entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu combiniren.

Zur Darstellung dieses Körpers lässt man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 kg Benzidin bezw. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 kg Tolidin auf eine alkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in ca. 500 Liter Wasser einlaufen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Zwischenproduct in Form eines rothbraunen Niederschlages ab.

Letzterer dient direct zur Darstellung der in Folgendem beschriebenen Azofarbstoffe und wird in der Weise verarbeitet, dass man ihn in die alkalische Lösung der unten angeführten Naphtylaminsulfosäuren einträgt. Bei einer Anwendung von Phenylendiamin geschieht jedoch die Combination in saurer Lösung.

Zur Darstellung der Farbstoffe kommen auf 18,4 kg Benzidin und 13,8 kg Salicylsäure zur Anwendung:

10,8 kg m-Phenylendiamin,
24,5 „ α-naphtylaminsulfosaures Natron,
24,5 „ β-naphtylaminsulfosaures Natron,
9,4 „ Phenol,
11,0 „ Resorcin,
24,6 „ α-naphtolsulfosaures Natron,
24,6 „ β-naphtolsulfosaures Natron (Bayer),
24,6 „ β-naphtolsulfosaures Natron (Schäffer),
34,8 „ β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz),
34,8 „ β-naphtoldisulfosaures Natron (G-Salz).

Die weitere Verarbeitung der erhaltenen Azofarbstoffe geschieht in der Weise, dass man das Reactionsproduct zunächst etwa 12 Stunden stehen lässt, dann zum Kochen erhitzt und schliesslich den Farbstoff mit Kochsalz abscheidet, abfiltrirt, presst und trocknet.

Die Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbade direct, und zwar der aus m-Phenylendiamin braun, α-Naphtylaminsulfosäure gelbroth, β-Naphtylaminsulfosäure rothgelb, Phenol gelb, Resorcin gelbroth, α-Naphtolmonosulfosäure bläulichroth, β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) gelbroth, β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) bräunlichroth, β-Naphtoldisulfosäure R braunroth, β-Naphtoldisulfosäure G braungelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure zu Zwischenproducten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten, combinirt und dieselbe dann mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, den bekannten α-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtoldisulfosäure G oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen vereinigt.

Nr. 44881. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 26. Februar 1887.

Beispiel I.

Die Amidoazoverbindung, aus 10 kg Benzidin und Anilinsalz erhalten, wird noch feucht mit 250 Liter Wasser und 30 kg Salzsäure angerührt. Man kühlt ab, setzt 7,6 kg Nitrit hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Die so erhaltene neue Tetrazoverbindung lässt man in eine wässerige Lösung von einem der folgenden Körper einlaufen:

a) 26,6 kg naphthionsaures Natron oder
b) 38,8 kg R-Salz,
c) 26,7 kg α- oder β-naphtolmonosulfosaures Natron.

Man erhält unter a) einen rothen, b) einen blauen, c) einen violetten Farbstoff. Alle drei färben Baumwolle im alkalischen Bade.

Beispiel II.

Werden an Stelle des Tetrazodiphenyls äquivalente Mengen von Tetrazoditolyl gesetzt, während im Uebrigen die in dem vorhergehenden Beispiele angegebenen Darstellungsbedingungen innegehalten werden, so entstehen im Grossen und Ganzen ähnliche Körper und Farbstoffe.

Beispiel III.

Die in Vorstehendem beschriebenen, den α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurerest enthaltenden Farbstoffe werden in Wasser gelöst, mit Eis auf 0° abgekühlt, diazotirt und nach 12stündigem Stehen aufgekocht.

Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie früher.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Kuppelung der durch Diazotirung der aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin entstehenden Amidoazoverbindungen gewonnenen Diazoverbindungen mit α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz und α-Disulfosäuren), α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäure.
2. Umwandlung der die α- und β-Naphtylaminmonosulfosäurereste enthaltenden Farbstoffe in solche der α- und β-Naphtolmonosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

Nr. 44906. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen des Diphenyls und Ditolyls auf die Oxytoluylsäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 31658 vom 14. Juni 1884.
Vom 14. Januar 1888.

In dem Patent Nr. 31658 sind zuerst gelbe, direct färbende Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Diamidodixylyls auf Oxybenzoësäuren erhalten werden.

Diese Farbstoffe zeichnen sich vor allen anderen direct färbenden Azofarbstoffen durch ihre ausserordentlich grosse Lichtechtheit aus und haben daher in der Technik bereits eine bedeutende Verwendung gefunden.

Es hat sich nun gezeigt, dass zur Herstellung solcher lichtbeständigen gelben Azofarbstoffe nicht allein die Oxybenzoësäuren befähigt sind, sondern dass mit dem gleichen Effect auch deren Homologen angewendet werden können.

So wird z. B. ein sehr lichtechtes, röthliches Gelb erhalten, wenn im Patent Nr. 31658 an Stelle der Salicylsäure m-Oxytoluylsäure (m-Cresotinsäure), d. i. diejenige Säure, welche man in der Literatur als Orthooxyparatoluylsäure (1. 2. 4.) bezeichnet, gesetzt wird.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen gelben, direct färbenden Farbstoffe ist das gleiche wie im Hauptpatent.

Darstellung des Farbstoffes aus Benzidin und m-Cresolcarbonsäure.

10 kg schwefelsaures Benzidin werden in 150 Liter Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit $2^1/_2$ kg salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyl-

lösung wird in eine Lösung von 8 bis 10 kg m-Oxytoluylsäure in 40 kg Natronhydrat und 250 Liter Wasser einlaufen gelassen.

Es entsteht ein dicker Brei, der abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet wird.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Benzidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so resultiren röthere, aber leichter lösliche Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direct färbender gelber Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Patent Nr. 31658 aufgeführten Oxybenzoësäuren die m-Oxytoluylsäure setzt.

Nr. 44954. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoidin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. November 1887.

Im Patent Nr. 22714 ist gezeigt worden, dass die im Handel unter dem Namen Chrysoidine bekannten Farbstoffe sich mit den Diazoverbindungen der Amide und deren Sulfosäuren zu gelben bis gelbrothen Farbstoffen verbinden, welche Baumwolle nur unter Verbindung von Tannin und Brechweinstein, Wolle jedoch nur im sauren Bade färben. Technisch brauchbare Resultate sind bis jetzt erzielt worden mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, des Diamidostilbens und des Paraphenylendiamins und deren Sulfosäuren.

Während diese Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der freien Basen im Wasser unlöslich sind, aber durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, erzielt man bei Anwendung der Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Diamine direct im Wasser lösliche Farbstoffe.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

10 kg des aus Diazobenzolchlorid und m-Phenylendiamin entstandenen Chrysoidins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenyllösung versetzt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich nun ein in Wasser unlöslicher rothbrauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, getrocknet und durch Eintragen des absolut trockenen Productes in rauchender Schwefelsäure sulfurirt und dadurch wasserlöslich gemacht wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben und braunen, direct färbenden Azofarbstoffen, durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen sowohl von Benzidin, Tolidin, Diamidophenoläther, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, als auch von dem in den Patenten Nr. 38735 und 39756 beschriebenen Diamidostilben und der

Diamidostilbendisulfosäure gemäss den dort angegebenen Methoden, auf die im Handel unter dem Namen Chrysoidine bekannten Farbstoffe, wobei unter Chrysoidinen folgende Combinationen verstanden sind:

Anilin + m-Phenylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin.

Nr. 45272. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber und gelbrother Farbstoffe aus Benzil und den Sulfosäuren aromatischer Hydrazine.

Dr. Richard Meyer in Reichenberg (Böhmen).

Vom 6. März 1888.

Bei Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Benzil werden Verbindungen gebildet, die in Form ihrer Alkalisalze als gelbe und gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden können. Zur Darstellung dieser Farbstoffe wird Benzil (1 Mol.) und die betreffende Hydrazinmonosulfosäure (2 Mol.) mit Wasser übergossen und das Gemisch dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das in Wasser unlösliche Benzil verschwunden ist. Die Bildung der entstehenden Farbstoffsäuren erfolgt leicht und glatt. Einige der Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab. Sind sie leicht löslich, so werden sie durch Neutralisiren ihrer Lösung mit Soda in die Natriumsalze übergeführt und diese durch Aussalzen oder Eindampfen in festem Zustande gewonnen. Statt der freien Hydrazinsulfosäuren können auch deren Alkalisalze benutzt werden, in welchem Falle direct die entsprechenden Farbstoffsalze erhalten werden.

Beispiel I.

Eine Mischung von 2 Thln. Phenylhydrazinsulfosäure, 1 Thl. Benzil und 6 Thln. Wasser wird so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt, bis das Benzil ganz oder fast ganz verschwunden ist, die entstandene Farbstoffsäure dann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff selbst mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein gelbes, krystallinisches Pulver. Aus heissem Wasser, in dem er leicht löslich ist, krystallisirt er in dunkelgelben Nadeln. Die entsprechende freie Säure bildet ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Beispiel II.

Das Natriumsalz der Benzilphenylhydrazinsulfosäure erhält man direct, indem man 1 Thl. Benzil mit einer wässerigen Lösung von 2,1 Thln. phenylhydrazinsulfosaurem Natron kocht, bis das Benzil verschwunden ist und aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt.

Ersetzt man bei dem in diesen Beispielen beschriebenen Verfahren die Phenylhydrazinsulfosäure durch die äquivalente Menge von o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, α-Naphtylhydrazinsulfosäure oder β-Naphtylhydrazinsulfosäure, so werden analoge Farbstoffe erhalten.

Das benzil-o-tolylhydrazinsulfosaure Natron bildet ein hoch rothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Das benzil-p-tolylhydrazinsulfosaure Natron ist ein rothgelbes Pulver, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist.

Das benzilxylylhydrazinsulfosaure Natron ist ebenfalls rothgelb und löst sich leicht in Wasser.

Die Benzyl-α-naphtylhydrazinsulfosäure krystallisirt ebenso wie die entsprechende β-Verbindung (aus Benzil und β-Naphtylhydrazinsulfosäure) in kleinen, hell gelbbraunen Nädelchen; beide sind in Wasser schwer löslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben und gelbrothen Farbstoffen, darin bestehend, dass man auf Benzil in Gegenwart von heissem Wasser eine der folgenden Hydrazinsulfosäuren einwirken lässt: Phenylhydrazinsulfosäure, o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, β-Naphtylhydrazinsulfosäure, oder dass man bei diesem Verfahren an Stelle der freien Hydrazinsulfosäure ein Alkalisalz derselben verwendet.

Nr. 45342. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von violetten und braunvioletten Azofarbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 40954 vom 28. Januar 1886.
Vom 1. März 1888.

In dem Patent Nr. 43493 ist gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R auf die aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 gebildeten Zwischenproducte Azofarbstoffe entstehen, welche Baumwolle direct färben. Ersetzt man die oben genannten Phenole und Sulfosäuren durch α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure, so entstehen Azofarbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle direct zu färben.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht darin, dass man zunächst die im Patent Nr. 43493 beschriebenen Zwischenverbindungen aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 herstellt und dieselben sodann mit 1 Mol. der vorhin bezeichneten Amine oder Phenole combinirt. Von den letzteren kommen auf 18,4 kg Benzidin (bezw. 21,4 kg

o-Tolidin) und 34,8 kg α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 zur Verwendung:

14,3 kg α-Naphtylamin,
14,3 „ β-Naphtylamin,
10,8 „ m-Phenylendiamin,
13,6 „ m-Dimethylphenylendiamin,
17,5 „ m-Oxydiphenylamin,
12,1 „ Dimethylanilin,
11 „ Resorcin,
14,4 „ β-Naphtol,
22,4 „ β-Naphtolmonosulfosäure.

Bei den hier genannten Basen wird die Combination mit den Zwischenproducten in saurer, bei den Phenolen in alkalischer Lösung vorgenommen.

Die auf diese Weise erzielten Nuancen sind folgende:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
α-Naphtylamin	rothviolett	braunviolett
β-Naphtylamin	rothviolett	rothviolett
m-Phenylendiamin	braunviolett	braunviolett
m-Dimethylphenylendiamin	braunviolett	braunviolett
m-Oxydiphenylamin	rothviolett	blauviolett
Dimethylanilin	braunviolett	rothviolett
Resorcin	braunviolett	braunviolett
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	blauviolett	blauviolett
β-Naphtolsulfosäure F	blauviolett	blauviolett

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 40954 die daselbst genannte β-Naphtoldisulfosäure durch die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 ersetzt, und zwar in der Weise, dass man die mit 1 Mol. dieser α-Naphtoldisulfosäure einerseits und mit 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder 1 Mol. Tetrazoditolylsalz andererseits erhaltenen Zwischenproducte combinirt mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Dimethylphenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure.

Nr. 45371. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Diamidotolan.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rhein.

Vom 18. März 1888.

Aus dem Paranitrotolan von Elbs u. Bauer (Journ. pr. Chem. 34, 343 bis 347) wird durch Reduction ein Paradiamidotolan (Siede-

punkt 236°) erhalten, welches sich vom Paradiamidostilben (Siedepunkt 228°) dadurch wesentlich unterscheidet, dass es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser glatt in ein Diamidodesoxybenzoïn (Siedepunkt 145°) übergeht.

Die Tetrazoverbindung des Diamidotolans kann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen einer Amidosulfosäure, Oxysulfosäure oder Oxycarbonsäure zu Azofarbstoffen combinirt werden, die ungebeizte Baumwolle färben. 1 Mol. dieser Sulfosäuren oder Carbonsäuren lässt sich auch durch 1 Mol. eines Amins oder Phenols ersetzen.

Um das Diamidotolan mit 2 Mol. Naphthionsäure zu combiniren, verfährt man z. B. in folgender Weise:

15 kg Diamidotolansulfat werden in 400 Liter Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlen mit 6 kg Schwefelsäure von 66° B. und 6,7 kg Nitrit versetzt. Die gebildete Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 24,5 kg naphthionsaurem Natron in 200 Liter Wasser fliessen und fügt 6 kg krystallisirtes essigsaures Natron zu. Nach längerem Stehen wird dann die Farbstoffsäure abfiltrirt, mit Soda aufgenommen und die klare Lösung mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle roth in der Nuance des Benzopurpurins 4 B.

Diesem Beispiel entsprechend werden Farbstoffe hergestellt aus 15 kg Diamidotolansulfat mit je:

	Nuance des Farbstoffes auf Baumwolle
24,5 kg β-naphtylamin-β-sulfosaurem Natron	roth
24,5 kg β-naphtylamin-δ-sulfosaurem Natron	roth
24,5 kg β-naphtylamin-γ-sulfosaurem Natron	roth
24,5 kg β-naphtylamin-α-sulfosaurem Natron	röthlichgelb
24,5 kg naphtalidinsulfosaurem Natron	roth
24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron aus Naphthionsäure	blauroth
24,6 kg Bayer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	rothviolett
34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz)	röthlichblau
16,0 kg salicylsaurem Natron	gelb

Ein gemischter Azofarbstoff aus Diamidotolan, 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Salicylsäure wurde in folgender Weise dargestellt:

Die aus 15 kg Diamidotolansulfat nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Tetrazoverbindung giebt man zu einer Lösung von 11,9 kg naphthionsaurem Natron und 9,9 kg essigsaurem Natron in 100 Liter Wasser. Es entsteht dadurch ein schwer lösliches Zwischenproduct, das in eine Lösung von 8,2 kg salicylsaurem Natron in 200 Liter Wasser und 20 kg Soda eingetragen wird. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth.

In gleicher Weise werden Farbstoffe hergestellt aus 15 kg Diamidotolansulfat mit je:

	Nuance des Farbstoffes auf Baumwolle
12 kg naphthionsaurem Natron und 7,9 kg α-Naphtol . .	roth
12 kg naphthionsaurem Natron und 7,9 kg β-Naphtol . .	roth
12 kg naphthionsaurem Natron und 12,7 kg Bayer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	bläulichroth
12 kg naphthionsaurem Natron und 12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron	blauroth
8,8 kg salzsaurem α-Naphtylamin und 12,7 kg Bayer'schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron	blauroth
12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 kg salzsaurem β-Naphtylamin	blauroth
12,7 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 kg salzsaurem α-Naphtylamin	blauroth

Patentansprüche:

1. Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination der aus Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, Naphtalidinsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäure aus Naphthionsäure, Bayer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Salicylsäure.
2. Herstellung von gemischten Azofarbstoffen durch Combination der aus 1 Mol. Diamidotolan entstehenden Tetrazoverbindung mit je:
   - 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Salicylsäure,
   - 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtol,
   - 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. β-Naphtol,
   - 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Bayer'scher β-Naphtolmonosulfosäure,
   - 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure,
   - 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. Bayer'scher β-Naphtolmonosulfosäure,
   - 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylamin,
   - 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. β-Naphtylamin.

Nr. 45787. Cl. 22. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins und ähnlicher nitrirter Amine.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Zusatzpatent zu Nr. 6715 vom 19. November 1878. — Vom 25. September 1887.

Durch Patent Nr. 6715 ist ein Verfahren geschützt, Azofarbstoffe darzustellen durch die Reaction der Diazoderivate des Nitranilins, des

Nitrotoluidins, des Nitroxylidins und des Nitronaphtylamins auf die Amine, Phenole, Naphtole und die Sulfoverbindungen dieser Körper. Unter den in diesem Patent beschriebenen Farbstoffen befinden sich namentlich diejenigen, welche durch die Einwirkung der Diazoderivate der verschiedenen Nitraniline, Nitrotoluidine, Nitroxylidine etc. auf die Naphthionsäure entstehen.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden Farbstoffe, welche erhalten werden durch die Reaction der Diazoderivate derselben Nitroamine auf die von Witt beschriebene isomere Naphthionsäure (Ber. 19, 578).

Diese letztere Säure wird in folgender Weise hergestellt: In einen gusseisernen, mit Rührwerk versehenen und kühl gehaltenen Apparat trägt man 100 kg α-Naphtylamin in Salzform und 325 kg rauchende Schwefelsäure von 28 bis 30 Proc. Anhydridgehalt ein. Die innige Vermischung und die Sulfonirung müssen bei einer Maximaltemperatur von 25° C. stattfinden. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Reaction beendet; man lässt das Product in Wasser einfliessen, sättigt mit Kalk und verwandelt sodann in das Natronsalz. Die Lösung dieses Natronsalzes dient zur Darstellung der neuen Farbstoffe.

Man stellt in bekannter Weise aus 13,8 kg Nitranilin das Nitrodiazobenzol dar und schüttet diese Diazoverbindung in eine Lösung von 22,3 kg aus Witt'scher Naphthionsäure gebildetem naphthionsaurem Natron. Die Reaction findet in schwach saurer Flüssigkeit statt. Nach zwei- bis dreistündigem Umrühren erhält man den Farbstoff, welcher in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, wenig löslich ist. Man sammelt ihn auf dem Filter und trocknet ihn in geeigneter Weise. Die Masse wird mit einer hinreichenden Menge Natriumcarbonat verrührt, um sie zu neutralisiren; das erhaltene Salz wird mittelst etwas Seesalz unlöslich gemacht, ausgepresst und getrocknet.

Mit p-Nitranilin erhält man einen Farbstoff, welcher violetter ist als der in dem Patent Nr. 6715 beschriebene.

Mit m-Nitranilin erhält man einen Farbstoff, welcher gelbröthlich, aber violetter ist als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

Ersetzt man das Nitranilin 1. durch 15,2 kg bei 107° schmelzendes Nitrotoluidin, so erhält man einen roth gelblichen Farbstoff, 2. durch 16,6 kg bei 123° schmelzendes Nitroxylidin, so erhält man einen rothgelblichen Farbstoff, welcher gelber als der vorige ist, und 3. durch 18,8 kg Nitronaphtylamin, so erhält man einen braunrothen Farbstoff. Die beschriebenen neuen Farbstoffe sind als Salze in Wasser löslich und können leichter als ihre in dem genannten Patent aufgeführten Isomeren in Pulverform zum Färben geliefert werden.

Patentanspruch: Bei dem durch das Hauptpatent Nr. 6715 geschützten Verfahren zur Darstellung von Naphthionroth die Abänderung, dass an Stelle der Piria'schen Naphthionsäure die isomere Naphthionsäure von Witt mit dem im Anspruch des Hauptpatentes

genannten m- oder p-Nitrodiazobenzol, Nitrodiazotoluol, Nitrodiazoxylol oder Nitrodiazonaphtalin combinirt wird, wodurch rothe Farbstoffe entstehen, welche eine grössere Löslichkeit in Pulver- oder Teigform und andere Nuancen besitzen, als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

Nr. 45789. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangspunkt.

Alcide François Poirrier u. Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Zusatz zum Patent Nr. 44269 vom 28. August 1878. — Vom 9. December 1887.

In der Patentschrift Nr. 44269 ist ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, Dinitrobenzil in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren und das Polyazoderivat des so erhaltenen Reductionsproductes des Dinitrobenzils mit m-Phenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-disulfosäure und α-Naphtol-α-sulfosäure zu combiniren.

Durch Diazotirung eines der oben genannten Farbstoffe und durch Combination dieses neuen Diazoderivates mit β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, Resorcin oder Phenol werden weitere Farbstoffe erhalten.

Der Farbstoff, welcher das Ausgangsproduct bildet, soll als „primärer Azofarbstoff", und diejenigen Farbstoffe, welche hieraus resultiren, als „secundäre Azofarbstoffe" bezeichnet werden.

Darstellung von secundären Azofarbstoffen.

Der primäre Azofarbstoff, welcher durch Combination des reducirten und diazotirten condensirten Dinitrobenzils mit α-Naphtylamin erhalten wird, ist ein unlöslicher Farbstoff; 18,15 kg dieses Farbstoffes werden in 4000 Liter Wasser suspendirt und in der Kälte mit 46,8 Liter einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 31 Proc. und 37,5 Liter käuflicher Salzsäure diazotirt.

Die so erhaltene Diazoamidoverbindung löst sich in alkalischer Flüssigkeit nicht mit rother Farbe, wie die primäre Verbindung, auch zeigt sie eine viel grössere Beständigkeit; in Wasser ist sie nur sehr wenig löslich. Diese Diazoamidoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 45,9 kg β-Naphtol-α-disulfosäure, in 700 Liter Wasser gelöst, einfliessen. Man rührt 6 Stunden hindurch um und setzt etwas Kochsalz hinzu. Der vollkommen unlösliche Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise einen violettbläulichen Farbstoff, welcher in Wasser löslich ist.

Ersetzt man die β-Naphtol-α-disulfosäure, so erhält man 1. mit 33,7 kg α-Naphtol-α-sulfosäure einen Farbstoff, welcher blauer als der vorhergehende ist, 2. mit 33,7 kg β-Naphtol-β-monosulfosäure einen

violettrothen Farbstoff, 3. mit 16,5 kg Resorcin einen violetten Farbstoff und 4. mit 14 kg Phenol einen braungelblichen Farbstoff.

Alle diese Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich und besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide zu färben und mit den verschiedenen in der Färberei allgemein gebräuchlichen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man den nach Patent Nr. 44269 aus Dinitrobenzil, nach dessen Reducirung und Diazotirung und α-Naphtylamin dargestellten Körper diazotirt und dessen Diazoverbindung combinirt mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, Resorcin oder Phenol.

Nr. 45827. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen.

Leopold Casella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 44209 vom 27. September 1887.

Vom 30. November 1887.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes die p-Phenolsulfosäure durch die o-Kresol-p-sulfosäure, so gelangt man zunächst zu der Benzolazo-o-kresolsulfosäure und der Toluolazo-o-kresolsulfosäure, welche mit den analogen Körpern des Hauptpatentes grosse Aehnlichkeit zeigen. Werden diese mit Reductionsmitteln behandelt, so gehen sie in die Sulfosäuren des Diamidooxytolylphenyls bezw. des Diamidooxyditolyls über. Diese Sulfosäuren werden durch Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der entsprechenden Base verwandelt.

Durch Einführung von Alkylresten in das Hydroxyl der Benzol- bezw. Toluol-azo-o-kresolsulfosäure gelangt man zu Aethern, welche durch Einwirkung von Reductionsmitteln die Aether der Diamidooxytolylphenylsulfosäure und der Diamidooxytolylsulfosäure liefern. Diese Körper gehen beim Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der Aether des Diamidooxytolylphenyls und des Diamidooxyditolyls über.

Indem die Kresolsulfosäure an die Stelle der Phenolsulfosäure tritt, erleiden die Arbeitsbedingungen keine Veränderung.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 44209, indem an Stelle der im Anspruch 1. desselben genannten Methyl- und Aethyläther der Benzolazo-p-phenolsulfosäure die entsprechenden Aether der Benzolazo-o-kresol-p-sulfosäure und der Toluolazo-o-kresol-p-sulfosäure mit Reductionsmitteln behandelt und die so erhaltene Amidosulfosäuren wie im Anspruch 2. des Hauptpatentes in die Sulfate der entsprechenden Basen durch Erhitzen mit Wasser über 100° übergeführt werden.

Nr. 45994. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung neuer Diazofarbstoffe aus Amidophenol- sowie Amidokresolsulfosäuren und α-Naphtylamin und Verwendung derselben zur Herstellung von Wolle violett, blau und schwarz färbenden Tetrazofarbstoffen.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.

Vom 1. Juni 1888.

Die Erfindung besteht in der Darstellung neuer Dis- und Tetrazofarbstoffe aus den Sulfosäuren der Amidophenole und Amidokresole, indem:

1. die Diazoverbindungen besagter Sulfosäuren mit α-Naphtylamin unter Bildung von Diazofarbstoffen von der allgemeinen Formel

$$C_xH_{2x-9}\begin{cases}OH\\SO_3H\\N{=}N{-}C_{10}H_6{-}NH_2\end{cases}$$

vereinigt werden, und

2. diese Farbstoffe, die als Zwischenproducte bezeichnet werden, nochmals diazotirt werden und dann durch Combination mit α- und β-Naphtolsäuren die neuen Tetrazofarbstoffe liefern.

Sämmtliche Farbstoffe dieser Classe zeichnen sich durch grosse Lichtechtheit aus.

A. Farbstoffe aus Amidophenolsulfosäuren.

1. Darstellung des Farbstoffes aus Amido-p-phenolsulfosäure α-Naphtylamin und R-Salz (Patent Nr. 3229).

Eine mit 7 kg Natriumnitrit versetzte wässerige Lösung von 21,5 kg amido-p-phenolsulfosaurem Natron wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam in überschüssige Salzsäure eingegossen. Nach vollendeter Bildung der Diazoverbindung giebt man zu der erhaltenen gelblichbraunen Flüssigkeit eine Lösung von 20 kg salzsaurem α-Naphtylamin. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung der Farbstoffsäure,

$$C_6H_3(OH)(SO_3H)N = N.C_{10}H_6(NH_2).$$

Bei gewöhnlicher Temperatur und in stark verdünnter Lösung vollzieht sich die Combination langsam und nimmt einige Tage in Anspruch; durch Erwärmen der Reactionsmasse auf 40 bis 50° wird die Bildung des Zwischenproductes beschleunigt. Sobald eine filtrirte Probe nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen keine Ausscheidung mehr liefert, ist die Combination beendet. Der tief dunkelgrün gefärbte krystallinische Niederschlag, der sich in Ammoniak

mit braunoranger Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, wird abfiltrirt und mit Wasser, worin er unlöslich ist, ausgewaschen; darauf wird er noch feucht in 10 kg Ammoniak (17 Proc.) gelöst. Zu dieser Lösung giebt man 7 kg Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis auf 0° gehaltene Salzsäure. Die zunächst sich ausscheidenden schwarzen Flocken des Zwischenproductes verändern mit der langsam fortschreitenden Diazotirung nach und nach ihre Farbe und erscheinen schliesslich rein braun. Sobald dieses geschehen ist, führt man die Schlusscombination aus, indem man die Diazoverbindung in eine stets alkalisch gehaltene, mit Eis gekühlte Lösung von 38 kg R-Salz einträgt. Der Farbstoff bildet sich rasch und scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Zur Reinigung kann man ihn aus Wasser umlösen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird durch den Farbstoff je nach der Stärke der Färbung violett bis violettschwarz gefärbt.

2. und 3. Darstellung der Farbstoffe aus Amido-p-phenolsulfosäure, α-Naphtylamin und Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure bezw. α-Naphtolsulfosäure.

(Es ist unter dieser Bezeichnung die Säure gemeint, welche nach Neville und Winther aus Naphthionsäure entsteht.)

Man verfährt genau nach Beispiel 1., abgesehen davon, dass man bei der Schlusscombination an Stelle von 38 kg R-Salz 28 kg Schäffer'sches β-naphtolsulfosaures Natron bezw. ebensoviel α-naphtolsulfosaures Natron verwendet.

Der erste dieser beiden Farbstoffe bildet ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit violetter Farbe löst; in dieser Lösung bewirkt Ammoniak einen Farbenumschlag ins Blauviolette.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff grün.

Der zweite Farbstoff ist dem ersten in seinen Reactionen sehr ähnlich.

B. Farbstoffe aus Amido-o-kresolsulfosäuren.

1. Farbstoffe aus der Amido-o-kresol-p-sulfosäure.

a) Darstellung des Zwischenproductes. Wenn o-Kresol in der Wärme sulfurirt wird, so entsteht nach Handtke (Ber. 1877, S. 3209) die o-Kresol-p-sulfosäure. Aus dieser Säure kann man mit Hülfe der Kolbe'schen Methode der Nitrirung von p-Phenolsulfosäure (Beilstein, 2. Aufl. 2, 540) eine Nitro-o-kresol-p-sulfosäure darstellen, deren Kaliumsalz in dunkel fleischfarbenen, zu Warzen vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt.

Reductionsmittel, wie z. B. Eisen und Salzsäure oder Schwefelnatrium, führen die Nitrosulfosäure in eine Amidosulfosäure über,

welche aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, in derben Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid färbt eine verdünnte wässerige Lösung derselben auf kurze Zeit violettroth.

Zur Darstellung des erforderlichen Zwischenproductes, des Amido-o-kresol-p-sulfosäureazo-α-naphtylamins, verfährt man, wie es im Beispiel A. 1. für die Gewinnung des Amido-p-phenolsulfosäureazo-α-naphtylamins angegeben wurde; als Ersatz für 21,5 kg amido-p-phenolsulfosaures Natron kommen 23 kg amidokresolsulfosaures Natron zur Verwendung. Das Zwischenproduct bildet dunkelgrüne Krystalle, die sich in Ammoniak mit bräunlich gelbrother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

b) Darstellung der Farbstoffe aus dem oben beschriebenen Zwischenproduct und Schäffer'scher β-Naptolsulfosäure bezw. R-Salz und α-Naphtolsulfosäure. Behufs Diazotirung des Zwischenproductes löst man 36 kg desselben in 10 kg Ammoniak (17 Proc.) und 1000 kg Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit 7 kg Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure (21 kg Salzsäure von 22,5° B. und 500 kg Wasser). Nach ca. 4 Stunden hat sich die Diazotirung vollzogen und man kann die Schlusscombination ausführen. Dazu gebraucht man von Schäffer'schem β-naphtolsulfosaurem Natron 28 kg, von α-naphtolsulfosaurem Natron ebensoviel und von R-Salz 38 kg.

C. Farbstoffe aus der Amido-p-kresolsulfosäure.

Das Verfahren ist genau dasselbe wie bei den Farbstoffen aus o-Kresolsulfosäure (s. Abschnitt B). Es finden dabei auch ganz dieselben Naphtolsulfosäuren Anwendung. Die Eigenschaften der hierher gehörigen, bislang noch nicht beschriebenen Verbindungen sind folgende:

Die beim Nitriren von p-Kresolsulfosäure entstehende Nitrosulfosäure (wahrscheinlich schon von Armstrong u. Field, Ber. 6, 974, erhalten) liefert ein in Wasser schwer lösliches Kalisalz, welches in glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt.

Die Amido-p-kresolsulfosäure bildet farblose, derbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird in verdünnter wässeriger Lösung durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt.

Ihre Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Zwischenproduct erscheint in Form kleiner, dunkelgrüner Krystalle, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe lösen; sein Ammoniaksalz krystallisirt in braunen, glänzenden Blättchen. Die Diazoverbindung des Zwischenproductes ist braunroth gefärbt und giebt mit verdünntem Ammoniak eine grünliche Lösung, die sich nach kurzer Zeit roth färbt.

Die Eigenschaften der in B. und C. aufgeführten Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Eigenschaften	Farbstoffe aus Amido-o-kresol-p-sulfosäure und			Farbstoffe aus Amido-p-kresol-p-sulfosäure und		
	Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure	R-Salz	α-Naphtolsulfosäure von Neville u. Winther	Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure	R-Salz	α-Naphtolsulfosäure von Neville u. Winther
Farbe des festen Farbstoffes	Grünlichschwarz mit Metallglanz	Bräunlichviolett mit Metallglanz	Bräunlichschwarz mit Metallglanz	Grünlichschwarz mit Metallglanz	Dunkelbraun mit Bronzeglanz	Dunkelgrün mit Metallglanz
Farbe der Lösung desselben	Rothviolett	Blauviolett	Blauviolett	Blauviolett	Ebenso	Violett
Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Blauviolett	Blau	Rothviolett	Blau	Ebenso	Ebenso
Dieselbe nach Zusatz von Salzsäure	Rothviolett	Blauviolett	Rothviolett	Ausscheidung dunkelvioletter Flocken	Ausscheidung violetter Flocken	Violett
Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso	Dunkelgrün	Ebenso	Ebenso

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen Diazofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen der Amido-p-phenol-, der Amido-o-kresol- und Amido-p-kresolsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Verwendung dieser sogenannten Zwischenproducte zur Darstellung von neuen Tetrazofarbstoffen, indem dieselben mit der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure, mit R-Salz und mit α-Naphtolsulfosäure combinirt werden.

Nr. 46134. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus ätherificirten Oxydiphenylbasen und deren Sulfosäuren.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 12. October 1887.

Wie in der Patentschrift Nr. 44209 angegeben ist, lassen sich die Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls in Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Azofarbstoffen liefern.

Diese Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit, Intensität, sowie durch Affinität zur Baumwollfaser aus. In Folge der unsymmetrischen Structur, welche die genannten Basen besitzen, lassen sich besonders dadurch neue technische Effecte erzielen, dass man die beiden Azogruppen mit zwei verschiedenartigen Körpern verbindet.

a) Gelbe Farbstoffe erhält man aus dem Phenol, dessen Sulfo- und Carbonsäuren, dem Kresol, sowie aus Anilin, Toluidin und deren Monosulfosäuren.

Beispiel I.

22,8 kg Aethoxybenzidin werden unter Zusatz von 60 kg Salzsäure in Wasser gelöst und mit 14 kg salpetrigsaurem Natron versetzt; die gebildete Tetrazoverbindung ist leicht löslich. Man lässt dieselbe in eine Lösung von 32 kg salicylsaurem Natron, die mit Natronlauge alkalisch gehalten wird, einfliessen. Nach ca. 12 stündigem Stehen filtrirt man den ausgeschiedenen gelben Farbstoff ab. Derselbe löst sich leicht in Wasser.

Beispiel II.

21,4 kg Methoxybenzidin werden wie oben diazotirt und mit einer neutral gehaltenen Lösung von 17,4 kg Sulfanilsäure vermischt. Sobald keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist, setzt man zu dem gelben Niederschlag eine Lösung von 10 kg Phenol oder 11 kg Kresol, in Natronlauge gelöst. Der sofort gebildete Farbstoff färbt ähnlich dem eben beschriebenen.

b) Rothe Farbstoffe bilden sich, wenn man die Tetrazoverbindungen der neuen Basen mit α- oder β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren combinirt.

Beispiel III.

22,8 kg Diamidomethoxyphenyltolyl werden diazotirt, diese Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 50 kg F-naphtylaminsulfosaurem Natron neutralisirt. Nach kurzem Stehen ist der Farbstoff fertig gebildet. Er ist gut wasserlöslich und färbt Baumwolle bläulichroth.

Beispiel IV.

Die Tetrazoverbindung aus 22,8 kg Aethoxybenzidin wird mit 25 kg naphthionsaurem Natron zu einem in Wasser unlöslichen Zwischenproduct in neutraler Lösung vereinigt, dieses abfiltrirt und in eine verdünnte Lösung von 18 kg salzsaurem β-Naphtylamin eingetragen. Nach 12stündigem gutem Rühren ist die Bildung des Farbstoffes vollendet. Derselbe färbt auf Baumwolle ein schönes blaustichiges Roth.

c) Orangerothe Farbstoffe entstehen, wenn man ein Aequivalent der Tetrazoverbindungen der in Rede stehenden Basen mit einem Aequivalent der unter a) und einem Aequivalent der unter b) genannten Körper verbindet.

Beispiel V.

Die Tetrazoverbindung aus 25,5 kg Diamidoäthoxyphenyltolyl wird mit 25 kg Naphthionsäure zu einem löslichen Product vereinigt. Auf Zusatz von 10 kg Phenol und nachdem man mit Lauge alkalisch gemacht hat, bildet sich sofort ein schön orangerother Niederschlag.

d) Blaue Farbstoffe entstehen, wenn man die Tetrazoderivate auf α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren einwirken lässt.

Beispiel VI.

25,2 kg Diamidoäthoxyphenyltolyl werden diazotirt und diese Lösung der Tetrazoverbindung in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 50 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Es entsteht sofort ein prachtvoll blauer, leicht löslicher Farbstoff.

Beispiel VII.

Die wie im vorigen Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 36 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R sauer vermischt und dann mit Soda neutralisirt. Es bildet sich ein dunkelrother Körper, der mit einer Lösung von 25 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron unter Bildung eines grünblauen Farbstoffes reagirt.

e) Zu bordeauxrothen bis violetten Farbstoffen gelangt man, wenn man ein Aequivalent der neuen Basen mit einem Aequivalent der unter d) und einem Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper combinirt.

Beispiel VIII.

Tetrazoäthoxydiphenyl aus 22,8 kg Base lässt man auf 18 kg m-amidobenzolsulfosaures Natron einwirken, der entstehende unlösliche Körper wirkt auf 25 kg β-naphtol-β-monosulfosaures Natron unter Bildung eines bordeauxrothen Farbstoffes ein.

Beispiel IX.

Die wie im vorigen Beispiel erhaltene Tetrazoverbindung lässt man auf 25 kg Naphthionsäure einwirken und fügt dann eine Lösung von 25 kg α-naphtol-α-sulfosaurem Natron hinzu. Es entsteht ein violetter Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Aether des Tetrazooxydiphenyls und des Tetrazooxyphenyltolyls auf:

a) Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure, Kresol, Anilin, Toluidin, Anilinmonosulfosäure, Toluidinmonosulfosäure;
b) α- und β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren;
c) ein Aequivalent der unter a) und ein Aequivalent der unter b) genannten Körper;
d) α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren;
e) ein Aequivalent der unter d) genannten Körper und ein Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper.

Nr. 46203. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.

Dr. R. Nietzki in Basel (Schweiz).

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.)

Zusatz zum Patente Nr. 44170. — Vom 25. Februar 1888.

Die im Hauptpatente benutzte Salicylsäure kann mit ähnlichem Erfolge durch die aus den drei isomeren Kresolen durch Einwirkung von Kohlensäure erhaltenen Kresotinsäuren ersetzt werden.

Es scheinen überhaupt zur Herstellung der beizenfärbenden Azofarbstoffe alle Oxycarbonsäuren geeignet zu sein, welche die Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung enthalten. So giebt die α-Oxynaphtoësäure gerade wie die Salicylsäure und ihre Homologen mit allen nitrirten Diazoverbindungen brauchbare Farbstoffe.

Die wesentliche Eigenschaft dieser Azofarbstoffe ist die, dass sie analog den Alizarinfarbstoffen auf metallische Beizen anfärben.

An folgenden Beispielen sollen die Darstellungsmethoden der verschiedenen Gruppen von Farbstoffen, die hier in Betracht kommen, erläutert werden.

1. Farbstoff aus p-Nitranilin und o-Kresotinsäure.

1,38 Thle. p-Nitranilin werden in salzsaurer Lösung unter Kühlung mit 0,7 Thln. Natriumnitrit diazotirt. Nach vollendeter Diazotirung lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Thln. o-Kresotinsäure und 4 Thln. calcinirter Soda oder der entsprechenden Menge Aetznatron in 20 Thln. Wasser einlaufen. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein hellbraunes Pulver.

2. Farbstoff aus p-Nitranilin und α-Oxynaphtoësäure.

Die Diazotirung des p-Nitranilins geschieht in oben angegebener Weise. Die Lösung des Diazokörpers lässt man in eine Lösung von 1,9 Thln. α-Oxynaphtoësäure und 4 Thln. calcinirter Soda oder der entsprechenden Menge Aetznatron in 20 Thln. Wasser einlaufen. Der ebenfalls mit Kochsalz ausgeschiedene braune Farbstoff wird in Form einer Paste gebracht.

3. Farbstoff aus m-Nitranilin und p-Kresotinsäure.

1,38 Thle. m-Nitranilin werden in 5 Thln. Salzsäure von 20° B. und 20 Thln. Wasser gelöst. Unter Kühlung werden 0,7 Thle. Natriumnitrit hinzugefügt und nach vollzogener Diazotirung diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Thln. Kresotinsäure und 4 Thln. calcinirter Soda in 20 Thln. Wasser einlaufen gelassen. Bei der Kuppelung muss man sorgfältiger verfahren, da diese Farbstoffe schwieriger darzustellen sind. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver.

4. Farbstoff aus m-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 77,5°) und m-Kresotinsäure.

Die Diazotirung geschieht wie bei m-Nitranilin. Ebenso die Reaction zwischen Diazoverbindung und m-Kresotinsäure. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff ist etwas heller und löst sich leichter als die vorhin beschriebenen Farbstoffe.

Sämmtliche Farbstoffe werden in Form einer Paste in den Handel gebracht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen:

1. Durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol, sowie der im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Nitrodiazoverbindungen auf die durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ortho-, Meta- und Parakresol, sowie auf das rohe Gemisch dieser Körper (Steinkohlentheerkresol) erhaltenen Kresotinsäuren.
2. Durch Einwirkung derselben Nitrodiazoverbindungen auf α-Oxynaphtoësäure.

Nr. 46252. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Paranitrotoluolsulfosäure.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).

Vom 13. Januar 1888.

Aus Paranitrotoluolsulfosäure lässt sich eine Anzahl gelber, oranger bis brauner Farbstoffe herstellen, welche die Eigenschaft haben, Baumwolle direct ohne Beize alkaliecht zu färben.

Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, dass auf p-Nitrotoluolsulfosäure bezw. deren Salze geeignete oxydable organische oder mineralische Substanzen und freies kaustisches Alkali in einem lösenden oder vertheilenden Medium in der Wärme einwirken.

Als solche oxydable Körper sind anzuführen: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin, und gerbstoffhaltige Substanzen, z. B. Sumach, Mirabolane, Katechu u. s. w., Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, schweflige Säure, arsenige Säure, antimonige Säure oder deren Salze.

Das Verfahren, welches zur Darstellung der Farbstoffe angewendet wird, besteht im Allgemeinen darin, dass p-Nitrotoluolsulfosäure oder ein Salz dieser Säure unter Zusatz solcher oxydabler Körper in Wasser oder einem der oben genannten flüssigen, oxydablen Medien, z. B. Spiritus, Glycerin, gelöst bezw. vertheilt und mit kaustischem Alkali so lange erhitzt wird, bis die Farbstoffbildung beendet ist.

Man hat es in der Hand, durch grösseren oder geringeren Zusatz der genannten oxydablen Körper die neuen Farbstoffe vielfach zu nuanciren.

Als Beispiele für das Verfahren dienen folgende Vorschriften, welche jedoch dem Wesen des Verfahrens entsprechend mannigfach modificirbar sind:

Beispiel I.

10 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron — oder eine äquivalente Menge der freien Säure — werden mit ca. 30 Liter Sprit oder Methylalkohol übergossen und in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefäss angewärmt. Man versetzt nun allmälig mit ca. 8 kg Natronlauge von 40° B. und erwärmt bis zum Kochen. Der erhaltene Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht gelb-orange.

Beispiel II.

10 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit ca. 20 kg Glycerin erwärmt und die Mischung bei etwa 60° C. mit ca. 8 kg Natronlauge von 40° B. allmälig versetzt. Einer etwa eintretenden heftigen, von

starkem Aufwallen begleiteten Reaction begegnet man durch Einschütten von kaltem Wasser oder durch äussere Abkühlung des Gefässes. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendet. Man trägt den erhaltenen dicken Brei nach und nach in ca. 100 Liter kochendes Salzwasser ein, welches bis zum Schluss am besten mit Essigsäure sauer zu halten ist. Der so abgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht rothorange.

Beispiel III.

20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron und 4 kg Resorcin werden in 60 Liter heissem Wasser gelöst, 20 kg Natronlauge von 40° B. zugegeben und die Masse bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird durch Neutralisation mit einer Säure und Zusatz von Kochsalz in bekannter Weise gefällt; er färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Baumwolle ähnlich braunfärbende Farbstoffe erhält man, wenn man statt Resorcin eine entsprechende Menge Hydrochinon oder Orcin anwendet.

Beispiel IV.

5 kg α-Naphtol werden in 20 kg Natronlauge (40° B.) und 60 Liter Wasser gelöst, 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erhitzt, als sich noch Zunahme der Farbstoffbildung bemerkbar macht. Der Farbstoff, in bekannter Weise abgeschieden, färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Das gleiche Verfahren dient zur Herstellung der Farbstoffe mittelst β-Naphtols, Dioxynaphtalins und dessen Sulfosäure, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltiger Substanzen, wie Sumach, Mirabolane, Katechu etc., Oxychinolincarbonsäure.

Sämmtliche erwähnten oxydablen Substanzen erzeugen auf Baumwolle braunfärbende Farbstoffe, von denen sich nur die mittelst Dioxynaphtalin bezw. dessen Sulfosäure, Oxynaphtoësäure und Oxychinolincarbonsäure erzeugten durch eine gelbliche Nuance unterscheiden.

Beispiel V.

10 kg Natriumsulfit werden in 60 Liter Wasser und 20 kg Natronlauge gelöst, 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron eingetragen und gekocht. Der dabei erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle alkaliecht orange.

Beispiel VI.

6,5 kg arsenige Säure werden in 150 Liter Wasser und 20 kg Natronlauge gelöst, 20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erwärmt, als sich dabei noch Farbstoff bildet. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht rothgelb.

Beispiel VII.

20 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 40 Liter Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 kg Brechweinstein in 12 Liter heissem Wasser und 14 kg Natronlauge (40° B.) versetzt und bis zur Fertigbildung des Farbstoffes gekocht. Nach der Neutralisation durch eine Säure schlägt man den Farbstoff durch Kochsalz nieder. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht gelb bis orange.

Statt Natronlauge lässt sich in dem durch obige Beispiele erläuterten Verfahren auch festes Aetznatron oder Kali, auch Aetzbaryt anwenden; ferner kann die Operation auch im geschlossenen Gefässe vorgenommen werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orange bis braun färben, durch Einwirkung folgender oxydabler Körper: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und anderer gerbstoffhaltiger Substanzen, wie Sumach, Mirabolane, Katechu; Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, schwefliger Säure, arseniger Säure, antimoniger Säure und deren Salze und fixer Alkalien, auf p-Nitrotoluolsulfosäure in der Wärme.

Nr. 46321. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von neuen Baumwolle direct färbenden Hydrazinfarbstoffen, Dihydrazinstilbendisulfosäure und Dihydrazindiphenyldisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 18. März 1888.

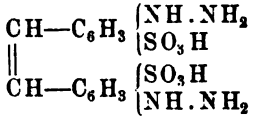
Die Erfindung besteht darin, dass die Hydrazine aus denjenigen Tetrazoverbindungen, welche mit Aminen und Phenolen bezw. deren Sulfosäuren und Carbonsäuren substantive Baumwollfarbstoffe liefern, mit Aldehyden und Ketonen sich zu Farbstoffen condensiren lassen, welche Wolle und ungebeizte Baumwolle direct im neutralen Glaubersalzbade färben.

Zu diesen Hydrazinen werden gerechnet die durch Reduction aus Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenolmethyläther, Tetrazodiphenoläthyläther, Tetrazostilben oder deren Sulfosäuren erhaltenen Substanzen.

Von Aldehyden oder Ketonen kommen in Betracht: Benzaldehyd. Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin, Methylisatin, Phenanthrenchinon, Dioxyweinsäure bezw. Sulfosäuren dieser Körper.

Als Beispiel seien im Folgenden einige Substanzen aufgeführt, welche aus dem Hydrazin der Stilbendisulfosäure erhalten wurden.

Dieses bisher noch nicht beschriebene Hydrazin, welches die Zusammensetzung:



besitzt, wird in folgender Weise hergestellt:

100 kg Diamidostilbendisulfosäurepaste von 50 Proc. Trockengehalt werden in 1000 Liter Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 50 kg roher Salzsäure mit einer Auflösung von 19 kg Natriumnitrit in 80 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Lässt man sodann hierzu eine Auflösung von 125 kg Zinnchlorür in 160 kg Salzsäure unter starker Abkühlung und gutem Umrühren langsam einfliessen, so geht die Umwandlung der Tetrazoverbindung allmälig vor sich und wird schliesslich nach mehrstündigem Stehen durch Aufkochen des Gemenges zu Ende geführt. Das in Wasser fast unlösliche Hydrazin wird sodann abfiltrirt, ausgewaschen und direct verwendet oder zunächst getrocknet und gepulvert.

Die Bildung der Farbstoffe aus der so erhaltenen Dihydrazinstilbendisulfosäure und Aldehyden oder Ketonen vollzieht sich am besten bei Gegenwart von Natriumacetat und geschieht in der Weise, dass man die der Theorie nach erforderlichen Mengen der beiden Componenten unter Zusatz von essigsaurem Natron in heissem Wasser auflöst. Aus der Lösung scheidet sich gewöhnlich der Farbstoff beim Erkalten in Krystallen ab. Vollständig lässt er sich meist erst mit Kochsalz niederschlagen.

Farbstoffe aus Dihydrazinstilbendisulfosäure.

30 kg Dihydrazinstilbendisulfosäure, 20 kg Benzaldehyd und 25 kg essigsaures Natron werden in 1000 Liter kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung kurze Zeit erhitzt und mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff in krystallinischer Form abscheidet. Er färbt Baumwolle direct grünlich gelb.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel die angegebene Menge Benzaldehyd durch 23 kg Nitrobenzaldehyd, 21,5 kg Isatin (bezw. Methylisatin) oder 16,5 kg Dioxyweinsäure, so werden Condensationsproducte erhalten, welche Baumwolle ebenfalls direct im neutralen Glaubersalzbade färben. Und zwar liefert:

m-Nitrobenzaldehyd	ein röthliches Gelb,
o- und p-Nitrobenzaldehyd . .	Braun,
Isatin und Methylisatin . . .	Orange,
Dioxyweinsäure	Roth.

Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn in dem obigen Beispiele die daselbst angegebene Menge Benzaldehyd durch 22 kg Benzylidenaceton, 30 kg Phenanthrenchinon oder 40 kg Benzil ersetzt wird. Auch die auf diese Weise erhaltenen Substanzen färben Baumwolle direct, und zwar färbt der Farbstoff aus:

Zimmtaldehyd	gelb,
Benzylidenaceton	gelb,
Benzil	gelb,
Phenanthrenchinon	bläulich roth.

Farbstoffe aus Dihydrazindiphenyldisulfosäure.

Die aus Benzidin durch Sulfuration hergestellte Benzidindisulfosäure liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Tetrazodiphenyldisulfosäure, aus welcher mit Zinnchlorür eine Dihydrazindiphenyldisulfosäure entsteht. Letztere bildet in feuchtem Zustande eine gelatinöse Masse, welche durch Abpressen, Trocknen und Mahlen in ein feines Pulver übergeführt wird.

Durch Condensation dieser Säure mit m-Nitrobenzaldehyd entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle im Glaubersalzbade direct gelb färbt. Zur Herstellung desselben werden 10 kg der Hydrazinsäure, 10 kg Natriumacetat und 9 kg m-Nitrobenzaldehyd mit 300 Liter Wasser übergossen und das Gemisch allmälig bis zum Kochen gebracht. Hierauf wird auf Zusatz von Kochsalzlösung der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Ersetzt man in diesem Verfahren die angegebene Menge m-Nitrobenzaldehyd durch dieselbe Menge p-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein brauner Farbstoff. Bei Anwendung von 6,3 kg Benzil oder 8 kg Zimmtaldehyd werden gelbe Farbstoffe erhalten.

Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit gegen Alkalien und Säuren aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Hydrazinfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Dihydrazinstilbendisulfosäure mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin (Methylisatin), Dioxyweinsäure oder Phenanthrenchinon und die Dihydrazindiphenyldisulfosäure mit Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd oder Benzil condensirt.

Nr. 46328. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 23. Juni 1888.

Der in der Patentschrift Nr. 44797 beschriebene orangegelbe Farbstoff aus Benzidin, Salicylsäure und Resorcin besitzt die Fähigkeit,

sich noch mit einem weiteren Molecül einer Diazoverbindung zu neuen Farbstoffen zu vereinigen, welche Baumwolle direct braun färben.

Beispiel I.

Man löst 47 kg des Farbstoffes Benzidin$<^{\text{Salicylsäure}}_{\text{Resorcin}}$ unter Zusatz von 25 kg Natronlauge (40° B.) in 4000 Liter Wasser heiss auf und lässt nach dem Erkalten 20 kg Diazobenzolsulfosäure, welche in ca. 600 Liter Wasser vertheilt ist, langsam einlaufen. Der entstehende schwer lösliche Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalzlösung vollständig ausgefällt, abgepresst und getrocknet.

Er färbt Baumwolle direct satt gelbbraun.

Beispiel II.

Ersetzt man in Beispiel I. die angegebene Menge Diazobenzolsulfosäure durch 25 kg diazotirte α-Naphtylaminmonosulfosäure, so entsteht in ganz entsprechender Weise ein Farbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure oder α-Diazonaphtalinsulfosäure auf den in der Patentschrift Nr. 44797 beschriebenen Farbstoff: Benzidin$<^{\text{Salicylsäure}}_{\text{Resorcin}}$.

Nr. 46375. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns.

Dr. H. Kupferberg in Manchester (England).

Vom 11. November 1887.

Bekanntlich entstehen aus m-Phenylendiamin bezw. m-Toluylendiamin, salpetrigsaurem Natron und Salzsäure das Phenylen- bezw. Toluylenbraun. Diese Farbstoffe lassen sich nun in Diazoverbindungen überführen und letztere mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin vereinigen. Die so entstehenden neuen Azofarbstoffe färben Baumwolle mit und ohne Beize tiefbraun.

Beispiel: 10 kg reines Toluylenbraun werden in etwa 500 Liter Wasser gelöst und nach Zusatz von 4,8 kg Salzsäure (20° B.) in der Kälte (5° C.) mit einer Lösung von 2,5 kg Nitrit versetzt. In diese Lösung der Diazoverbindung des Toluylenbrauns lässt man nach einiger Zeit eine stark abgekühlte Lösung von 4,4 kg Toluylendiamin einfliessen. Der als dunkelbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird nach mehrstündigem Stehen durch Salzsäurezusatz in Lösung gebracht, mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns auf m-Phenylen- und m-Toluylendiamin.

Nr. 46438. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus Carbazol.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 23. August 1888.

Das als Abfallproduct der Anthracenreinigung in erheblichen Mengen erhältliche und bisher unverwerthet gebliebene Carbazol lässt sich durch eine Ueberführung in ein bisher unbekanntes Diamidoderivat, Darstellung der entsprechenden Tetrazoverbindung und Combination der letzteren mit 2 Mol. der gleichen oder verschiedenartiger Phenole, Amine oder deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren zum Ausgangsmaterial einer neuen Reihe von Tetrazofarbstoffen machen, die sich zum Theil auch zum Färben von ungebeizter Baumwolle eignen.

In Nachstehendem wird zunächst die Darstellung des Carbazolgelbs beschrieben, eines Farbstoffes, welcher durch Paarung der erwähnten Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Salicylsäure entsteht.

I. Darstellung des Diamidocarbazols.

Man erhält diese neue Verbindung durch Reduction des entsprechenden Dinitrocarbazols. Dieser Nitrokörper findet sich bisher nicht in der Literatur beschrieben. Von den Nitrirungsproducten des Carbazols ist nur das Tetranitrocarbazol bekannt, bezüglich der Mono- und Dinitroderivate liegt die Angabe vor, dass sich solche unter geeigneten Nitrirungsbedingungen bilden, aber nicht genügend untersucht worden seien (Ann. d. Chem., 202, 26).

Das für die folgenden Zwecke geeignete Dinitrocarbazol lässt sich nun in der Weise erhalten, dass man in eine auf 80° C. erhitzte Mischung von 1 Gewichtstheil Carbazol mit 5 Gewichtstheilen Eisessig langsam und unter Umrühren 1,3 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht einträgt und dann noch eine halbe Stunde auf 100° C. erhitzt. Das nach dem Erkalten als gelbes krystallinisches Pulver ausgeschiedene Dinitrocarbazol wird filtrirt und gut ausgewaschen.

Die Reduction des so erhaltenen Dinitrocarbazols lässt sich durch mehrstündiges Digeriren desselben mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade ausführen, zweckmässiger indessen verfährt man folgendermaassen:

6,5 kg Dinitrocarbazol werden mit 30,0 kg Wasser zu einem Teige angerührt und kalt mit 10,0 kg Zinkstaub vermischt. Dann werden in die zuvor auf 50° C. erwärmte Mischung 25 kg Natronlauge (40° B.) eingetragen.

Nach fernerem achtstündigem Erhitzen auf 90° C. wird das Reductionsproduct mit 100 Liter Wasser vermischt und filtrirt. Die ab-

filtrirte rohe Base, die noch unangegriffenen Zinkstaub enthält, wird in 50 Liter Salzsäure (20° B.) eingetragen, wobei sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinkdoppelsalz, vermischt mit salzsaurem Salz des Diamidocarbazols, ausscheidet. Der abgepresste Niederschlag wird in 150 kg Wasser gelöst, nöthigenfalls die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das schwer lösliche Diamidocarbazolsulfat in feinen Nadeln ausgefällt wird.

Die freie Base ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Form silberglänzender Blättchen, die bei 250° C. noch nicht schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, feinen, farblosen Nadeln, welche in einem Ueberschuss von Salzsäure schwer löslich sind.

Das schwefelsaure Salz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, säurehaltiges Wasser nimmt es dagegen mit Leichtigkeit auf.

II. Darstellung des Carbazolgelbs.

5 kg schwefelsaures Diamidocarbazol werden mit 6 kg Salzsäure (20° B.), 100 kg Wasser und 100 kg Eis fein vertheilt und mit 5 kg Natriumnitrit, gelöst in der dreifachen Menge Wasser, diazotirt. Die entstandene Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 4,750 kg Salicylsäure in 200 kg Wasser und 15 kg Natronlauge (40° B.) eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort tiefroth und nach ungefähr 24 Stunden ist sie gelbbraun geworden. Nun wird aufgekocht und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Derselbe bildet einen braunen, krystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird.

Das so erhaltene Carbazolgelb ist in Wasser leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen Bade in satten, goldgelben, lichtbeständigen Tönen. Auf animalischer Faser wird sowohl im neutralen als auch im sauren Bade ein lebhaftes und walkechtes Gelb erzeugt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol, bestehend in der Reduction von Dinitrocarbazol mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure, vorzugsweise aber mit Zinkstaub und Natron- bezw. Kalihydrat.
2. Verfahren zur Darstellung von Carbazolgelb, bestehend in der Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patentanspruch 1. genannten Diamidocarbazols mit 2 Mol. Salicylsäure.

Nr. 46479. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung nitrosirter Resorcinazofarbstoffe.

Stanislaus v. Kostanecki in Mülhausen i. E.

Vom 3. Juli 1888.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die Resorcinazofarbstoffe sich mit der grössten Leichtigkeit nitrosiren lassen. Die

entstehenden Nitrosoresorcinfarbstoffe gestatten mannigfaltige Anwendung, da diese Farbstoffe sowohl die färbenden Eigenschaften der Azofarbstoffe, als auch diejenigen der Nitrosophenole theilen. Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen:

1 Mol. eines Resorcinazofarbstoffes wird in Alkali gelöst, zu der Lösung 1 Mol. Natriumnitrit hinzugesetzt und das Gemisch in verdünnte Säure eingetragen. Der Niederschlag wird colirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben benutzt.

Beispiel I.

10 kg Phenylazoresorcin, $C_6H_5—N=N—C_6H_3(OH)_2$, werden in 12,5 kg Natronlauge (36° B.) und 75 Liter Wasser gelöst. Hierzu setzt man eine Lösung von 3,25 kg Natriumnitrit in 5 Liter Wasser. Die Gesammtflüssigkeit wird nun in ein Gemisch von 9 kg Schwefelsäure (66° B.) und 30 Liter Wasser unter Eiskühlung und gutem Umrühren eingetragen.

Beispiel II.

32 kg naphthionsaures Natron werden in der üblichen Weise diazotirt und in eine alkalische Lösung von 11 kg Resorcin gegossen. Zu der Farbstofflösung setzt man alsdann 7 kg Natriumnitrit hinzu und trägt die erhaltene Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein.

Das Färben geschieht entweder auf ungebeizter oder auf mit Chrom oder Eisen gebeizter Wolle; Baumwolle muss zuerst mordancirt werden. Das Drucken wird auf die beim Dinitrosoresorcin übliche Weise vorgenommen.

Die Nuancen variiren je nach der angewendeten Beize und der Natur des zur Darstellung des Azofarbstoffes angewendeten Amins.

Das Phenylazoresorcin liefert nach dem Nitrosiren mit Eisenbeize dunkel olivengrüne, fast schwarze Färbungen, mit Chrombeize dagegen braune Töne. Aehnliche Effecte werden auch mit den Resorcinazofarbstoffen des o- und p-Toluidins erzielt.

Brauchbare Farbstoffe werden ferner mit Naphthionsäuren erhalten. Folgende Naphthionsäuren können mit Resorcin zu Azofarbstoffen combinirt und dann nitrosirt werden:

1. α-Naphtylaminsulfosäure von Piria und Neville und Winther;
2. α-Naphtylaminsulfosäure von Witt (Ber. 19, 578);
3. β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Patent Nr. 20760);
4. β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner (Patent Nr. 22547);
5. β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl (Patent Nr. 29084, 32221 und 32276);
6. β-Naphtylaminsulfosäure, Naphthionsäure F genannt, von Cassella u. Co. (Patent Nr. 43740).

Die sechs letztgenannten Farbstoffe geben auf ungebeizter Wolle braune, auf chromirter Wolle intensive dunkelbraune Färbungen; mit Eisenbeize mordancirte Wolle färbt sich damit dunkel olivengrün bis schwarz.

Die Färbungen aller oben beschriebenen Farbstoffe sind für Wolle vollständig waschecht. Bei der Baumwolle werden die keine Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffe selbst beim längeren Kochen mit Seifenlösung nicht abgezogen; enthalten sie jedoch eine Sulfogruppe, so ist ihre Waschechtheit geringer.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nitrosirter Azofarbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Resorcinazofarbstoffe, welche durch Combination von Resorcin mit den Diazoverbindungen folgender Amine und Aminsulfosäuren dargestellt werden: Anilin, o- und p-Toluidin, α-Naphtylaminsulfosäure von Neville und Winther, α-Naphtylaminsulfosäure von Witt, β-Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik, β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner, β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl und β-Naphtylaminsulfosäure von Cassella u. Co.

Nr. 46501. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 25. Juli 1888.

Der in Beispiel I. der Patentschrift Nr. 46328 beschriebene Farbstoff lässt sich auch in der Weise herstellen, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure herstellbare Zwischenproduct auf den aus 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure und 1 Mol. Resorcin gebildeten Farbstoff einwirken lässt. In diesem Falle verfährt man wie folgt:

Man löst 36 kg des Farbstoffes aus p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin in 1000 Liter Wasser auf und versetzt diese Lösung mit dem aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure hergestellten Zwischenproduct Zur Darstellung des letzteren sind erforderlich:

19,5 kg Benzidin, 48 kg Salzsäure, 6,9 kg Natriumnitrit und 800 Liter Wasser einerseits und 15 kg Salicylsäure, 14 kg Natronlauge (von 40° B.), 30 kg Soda und 1200 Liter Wasser andererseits.

Das Gemisch der beiden Substanzen wird 24 Stunden sich selbst überlassen, dann aufgekocht und ausgesalzen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct satt gelbbraun.

Wendet man an Stelle der p-Diazobenzolsulfosäure die m-Diazobenzolsulfosäure an, so entsteht ein Farbstoff von etwas gelberer Nuance.

Ein mit dem in Beispiel II. des Patentes Nr. 46328 identischer Farbstoff entsteht, wenn man das aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure hergestellte Zwischenproduct auf den aus α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure und Resorcin gebildeten Farbstoff einwirken lässt. Zur Herstellung des letzteren Körpers werden zur Anwendung gebracht: 31,7 kg Naphthionsalz, 500 Liter Wasser, 26 kg Salzsäure und 6,9 kg Natriumnitrit in 100 Liter Wasser aufgelöst. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine Auflösung von 11,5 kg Resorcin, 26 kg Natronlauge und 7,5 kg Soda in 300 Liter Wasser einlaufen.

Der durch Combination von Benzidinazosalicylsäure mit Naphthionsäureazoresorcin erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rothbraun. Einen Farbstoff von noch dunklerer Nuance erhält man durch Anwendung der von Laurent entdeckten α-Naphtylaminsulfosäure. Ersetzt man die Naphthionsäure durch die β-Naphtylamin-α-monosulfosäure oder β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, so erhält man ebenfalls Farbstoffe, welche Baumwolle direct braun färben.

Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn man in dem obigen Verfahren die Naphthionsäure durch die Amidoazobenzolmonosulfosäure oder Amidoazobenzoldisulfosäure ersetzt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 46328 zur Darstellung brauner Farbstoffe, darin bestehend, dass man die aus Benzidin und Salicylsäure hergestellte Zwischenverbindung combinirt mit den Azofarbstoffen aus Sulfanilsäure, m-Sulfanilsäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylamin-α-sulfosäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure einerseits und Resorcin andererseits.

Nr. 46623. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zum Patente Nr. 42021 vom 15. April 1886.
Vom 17. December 1886.

In der Patentschrift Nr. 42021 sind diejenigen Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin auf die im Patent Nr. 39925 charakterisirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure erhalten werden.

Diese β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure eignet sich nun in vorzüglicher Weise dazu, auf Grund des von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin durch das Patent Nr. 39096 zuerst kennen gelernten Verhaltens der Amine und Phenole, mit den Tetrazoverbindungen der Paradiamine Zwischenproducte zu bilden, welche durch Combination der einen noch freien Diazogruppe mit irgend

welchen Farbstoffcomponenten zu einer Reihe neuer technisch werthvoller gemischter Azofarbstoffe führen, die sich vortheilhaft vor denjenigen Producten auszeichnen, welche mit den bisher bekannten β-Naphtylaminmonosulfosäuren erhalten wurden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist das allgemein bekannte:

Man kuppelt 1 Mol. einer Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure in essigsaurer Lösung und lässt das sich sofort bildende Zwischenproduct in die alkalische bezw. essigsaure Lösung eines Phenols oder Amins einlaufen.

I. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure.

Zu einer 10 kg Natriumnitrit entsprechenden Tetrazodiphenylchloridlösung, welche auf bekannte Weise erhalten wird, lässt man eine Lösung von 15,8 kg β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure einfliessen, der so viel essigsaures Natron zugesetzt wurde, bis alle freie mineralische Säure entfernt ist.

Das sich bildende Zwischenproduct scheidet sich sofort unlöslich ab, und wird dasselbe nach einstündigem Stehenlassen in eine durch Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 20 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen.

Der sich direct ausscheidende Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet, er giebt ein schönes Violett.

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure.

Wird im Beispiel I. die α-Naphtolmonosulfosäure durch die äquivalente Menge α-Naphtylaminmonosulfosäure ersetzt, so lässt man das Zwischenproduct in die essigsaure Lösung der Naphthionsäure einlaufen und 12 Stunden stehen. Zur vollständigen Bildung des Farbstoffes wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet; er giebt ein sehr feuriges Roth.

In diesen Beispielen kann das Tolidin durch die äquivalente Menge von Benzidin, Dianisidin und Benzidindisulfosäure, die α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtylaminmonosulfosäure durch die entsprechende Menge eines der folgenden Amine und Phenole ersetzt werden:

Man gelangt bei Verwendung von 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und 1 Mol. der unten aufgeführten Componenten zu folgenden Resultaten:

	Benzidin	Tolidin	Dianisidin	Benzidin-disulfosäure
α-Naphtylamin	stumpfes blaustichiges Roth	blaustichiges Roth (feurig)	blau-stichiges Bordeaux	stumpfes blaustichiges Roth
β-Naphtylamin	Fleischroth	blaustichiges Roth (feurig)	gelbstichiges Bordeaux (schwach)	blaustichiges Roth
m-Phenylendiamin	stumpfes Roth	stumpfes blaustichiges Roth	gelbstichiges Bordeaux	stumpfes Roth
p-Sulfanilsäure	Gelbroth	blau-stichiges Roth	blau-stichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
α-Naphtylaminmono-sulfosäure	Roth	gelbstichiges Roth	blaustichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
β-Naphtylaminmono-sulfosäure	Roth	gelbstichiges Roth (feurig)	blaustichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
β-Naphtylamindisulfo-säure R	Roth	Roth	blaustichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
Phenol	Orange	gelbstichiges Roth	gelbstichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
Salicylsäure	Orange	Gelbroth	blaustichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
Resorcin	stumpfes Rothbraun	stumpfes blaustichiges Roth	blaustichiges Bordeaux	stumpfes gelbstichiges Roth
α-Naphtol	stumpfes blaustichiges Bordeaux	blaustichiges Bordeaux	Lila	Lila
β-Naphtol	blaustichiges Roth (schwach)	blaustichiges Roth (schwach)	blaustichiges Roth	stumpfes blaustichiges Roth
α-Naphtolmonosulfo-säure	Bordeaux	Lila	rothstichiges Blau	Lila
β-Naphtol-α-mono-sulfosäure	gelbstichiges Bordeaux	gelbstichiges Bordeaux	rothstichiges Blau	blaustichiges Roth
β-Naphtol-β-mono-sulfosäure	blaustichiges Bordeaux	Lila	rothstichiges Blau	blaustichiges Roth
α-Naphtoldisulfosäure	gelbstichiges stumpfes Bordeaux	gelbstichiges Bordeaux	blaustichiges Bordeaux	blaustichiges Roth
β-Naphtoldisulfo-säure R	blaustichiges Bordeaux	Lila	rothstichiges Blau	Lila
β-Naphtoldisulfo-säure G	gelbstichiges Bordeaux	Lila	rothstichiges Blau	stumpf. blau-stichig. Roth

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe des Patentes Nr. 42021, darin bestehend, dass an Stelle der dort beschriebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläthern auf 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Benzidindisulfosäure, nach dem im Patent Nr. 39096 angegebenen Verfahren, nur mit 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und dann mit 1 Mol. α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, m-Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G combinirt werden.

Nr. 46711. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines neuen rothen Farbstoffes.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.)

Vom 23. März 1888.

Nach dem gleichen Verfahren, nach welchem sich die Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112, wie in der Patentschrift Nr. 43740 beschrieben ist, in die entsprechende Amidosäure überführen lässt, geht auch die in der Patentschrift Nr. 44079 beschriebene β-Naphtol-δ-disulfosäure in die entsprechende β-Naphtylamindisulfosäure über. Dieselbe wird als β-Naphtylamin-δ-disulfosäure bezeichnet.

Diese neue Säure unterscheidet sich wesentlich dadurch von den bisher bekannten Sulfoderivaten der Naphtylamine, dass sie, mit Tetrazodiphenyl verbunden, einen rothen Farbstoff liefert, welcher in hervorragender Weise licht- und säurebeständig ist.

Das Tetrazodiphenyl liefert bekanntlich, mit zwei Aequivalenten Naphthionsäure verbunden, einen rothen Farbstoff (Congo), welcher äusserst empfindlich gegen Licht und Säure ist, mit β-Naphtylamin-α-monosulfosäure ein gelbes, mit β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ein unlösliches, mit β-Naphtyl-γ-monosulfosäure ein schwer lösliches, orangegelbes Product (die Werthlosigkeit dieser Producte ist bereits in der Patentschrift Nr. 35615 hervorgehoben). Die β-Naphtylaminmonosulfosäure F des Patentes Nr. 43740 liefert mit Tetrazodiphenyl einen rothen Farbstoff, der aber schon durch die Kohlensäure der Luft braun gefärbt wird und daher technisch werthlos ist. Die β-Naphtylamindisulfosäure R giebt ein rothes Product von sehr geringem Färbevermögen, die β-Naphtylamin-γ-disulfosäure (Patent Nr. 35019) einen gelben, unbeständigen Körper.

Es ist hiernach ersichtlich, dass die Wahl der Naphtylaminsulfosäure von ausschlaggebender Bedeutung bei der Bildung der Tetrazodiphenylfarbstoffe ist, und dass bisher ausser dem säure- und lichtunechten Derivat der Naphthionsäure kein Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und einer Naphtylaminsulfosäure technisch verwerthbar gewesen ist. Auch ist in der Literatur kein der neuen Verbindung isomerer Farbstoff beschrieben, welcher aus ein Aequivalent Benzidin und zwei Aequivalenten Naphtylamindisulfosäure entstanden wäre. Die patentirten Farbstoffe aus R-Säure (Patent Nr. 41095) enthalten sämmtlich nur ein Aequivalent Disulfosäure.

Zur Herstellung des neuen Farbstoffes verfährt man folgendermaassen.

100 kg β-naphtol-δ-disulfosaures Natron werden mit 100 kg 25 proc. Ammoniak 12 Stunden auf ca. 200° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wird angesäuert, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. In heissem Wasser löst sie sich leicht, in kaltem schwerer.

36 kg des Natronsalzes der so erhaltenen Säure werden in Wasser gelöst und zu dieser neutral gehaltenen Lösung wird eine Lösung von 14 kg Tetrazodiphenylsulfat hinzugegeben. Man hält die Temperatur einige Zeit auf 30° C., kocht dann auf und fällt aus der alkalisch gemachten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes, darin bestehend, dass nach dem Patentanspruch 3. des Patentes Nr. 28753 ein Aequivalent Tetrazodiphenyl mit zwei Aequivalenten Naphtylamindisulfosäure combinirt wird, indem die nach diesem Anspruch verwendbaren Sulfosäuren durch diejenige Naphtylamin-δ-disulfosäure ersetzt werden, welche aus der β-Naphtol-δ-disulfosäure entsteht, wenn diese nach dem Verfahren des Patentes Nr. 43740 mit Ammoniak behandelt wird.

Nr. 46737. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 31. August 1888.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Disazofarbstoffen, d. h. von Farbstoffen, welche zwei Mal die Azogruppe —N=N— enthalten, und unterscheidet sich von dem zu gleichem Zwecke dienenden und bisher bekannten Verfahren dadurch, dass weder die Amidogruppe einer Amidoazoverbindung, noch die beiden Amidogruppen eines Diamins in entsprechende Azogruppen übergeführt werden, noch dass eine Diazoverbindung in das Molecül eines Azokörpers eingreift. Es

werden vielmehr je 2 Mol. einer Amidoazoverbindung durch die Einfügung eines verkettenden Gliedes in ihre Amidogruppen vereinigt.

Derartige geeignete Bindeglieder sind z. B. Phosgen, Thiophosgen, Schwefelkohlenstoff, Aldehyde, Aethylendibromid, Aether zweibasischer Säuren, wie Oxaläther u. s. w.

Praktische Resultate wurden zunächst durch die paarweise Combination gewisser, im Nachstehenden näher bezeichneten p-Amidoazoverbindungen mittelst Phosgens, Thiophosgens und Schwefelkohlenstoffes erzielt. Die so entstehenden Disazoverbindungen, welche man auch als Azoderivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes bezw. Thioharnstoffes auffassen kann, sind substantive, Baumwolle ohne Beizen färbende gelbe Farbstoffe.

Diese p-Amidoazoverbindungen sind:

1. p-Amidobenzolazosalicylsäure (Meldola, Ber. 18, R. 627);
2. p-Amidoazobenzolazocresotinsäure.

Für die technische Darstellung beider Amidoazoverbindungen gelten im Allgemeinen die in der Patentschrift Nr. 42011 für die Darstellung der analogen p-Amidobenzolazo-α-naphtol-α-monosulfosäure gegebenen Regeln.

Auch in diesen Fällen geht man zweckmässig nicht von den p-Nitrodiazobenzolcombinationen nach Meldola, sondern vom Diazoacetanilid (Nietzki) oder dem Amidodiazobenzol (Griess) aus, und verfährt z. B. wie folgt:

I. Darstellung von gelben Disazofarbstoffen mittelst Phosgens.

10 kg fein gepulvertes Acetyl-p-phenylendiamin werden auf die in der Patentschrift Nr. 42011 angegebene Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird dann in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure, 30 kg calcinirter Soda, 200 Liter Wasser und 100 kg Eis eingetragen. Der nach 24stündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene krystallinische Azokörper wird filtrirt und gut abgepresst.

Zur Abspaltung seiner Acetylgruppe wird das so erhaltene Product ohne weiteres vorheriges Trocknen in 200 kg Schwefelsäure (66° B.) eingetragen und die Mischung im Wasserbade erhitzt. Nach ca. vier Stunden ist die Verseifung beendet. Man lässt dann die schwefelsaure Lösung langsam in kaltes Wasser einfliessen und sammelt die als braunen, fein krystallinischen Schlamm ausgeschiedene Amidoazoverbindung auf einem Filter. Um diesen Körper in einen Disazofarbstoff überzuführen, wird er in einem ausgebleiten, grossen Rührkessel mit 500 Liter Wasser und 300 kg Eis fein aufgeschlämmt und durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung oder Natronlauge in das Natronsalz übergeführt. In diese Mischung wird unter Rühren so lange Phosgen eingeleitet, bis saure Reaction eintritt.

Die als brauner Schlamm ausgeschiedene Farbstoffsäure wird

REESE LIBRARY UNIVERSITY OF CALIFORNIA

filtrirt, gepresst, dann mit der zur Bildung ihres Natronsalzes nöthigen Menge calcinirter Soda innig gemischt und auf dem Wasserbade getrocknet. Man erhält so ein braungelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade schön gelb färbt.

Einen Farbstoff mit sehr ähnlichen Eigenschaften erhält man durch Anwendung von Cresotinsäure statt der Salicylsäure.

II. Darstellung von gelben Disazofarbstoffen mittelst Thiophosgens bezw. Schwefelkohlenstoffes.

Der wie vorstehend erhaltene Amidoazokörper aus 10 kg Salicylsäure wird in einem emaillirten Rührkessel in 500 Liter Wasser vertheilt und in das Gemenge, nach der Neutralisation mit Soda, bei gewöhnlicher Temperatur 12 kg Thiophosgen langsam und unter starkem Rühren einfliessen gelassen. Nach 12stündigem Rühren ist die Reaction beendigt und die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird, wie oben beschrieben, in ihr Natronsalz übergeführt.

Ein anderer Weg zur Darstellung dieses Farbstoffes beruht auf der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Amidoazokörper.

1 kg desselben wird z. B. mit 2 kg Schwefelkohlenstoff, 5 kg Alkohol und 1 kg Kalihydrat drei bis vier Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht; dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, daraus mit Salzsäure die Farbstoffsäure ausgefällt und letztere wieder in ihr Natronsalz übergeführt.

Die färbenden Eigenschaften dieses Thioharnstoffderivates sind denen des nicht geschwefelten Gelb sehr ähnlich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beizen gelb färbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylharnstoffes) durch paarweise Combination von je 2 Mol. p-Amidobenzolazosalicylsäure bezw. p-Amidobenzolazocresotinsäure mittelst Phosgens.
2. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beizen gelb färbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylthioharnstoffes) durch paarweise Combination von je 2 Mol. der im Patentanspruch 1. genannten Amidoazoverbindungen mittelst Thiophosgens bezw. Schwefelkohlenstoffes.

Nr. 46746. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Hydrazinsulfosäuren auf Retenchinon.

Actiengesellschaft für Chemische Industrie in Rheinau (Baden).

Vom 9. März 1888.

Vergeblich ist es bisher versucht worden, das Retenchinon mit den aromatischen Hydrazinen zu condensiren, wie auch neuere Untersuchungen von Bamberger und Kooker (Ann. 229, 124) lehren

Durch dahin gehende Untersuchungen fand sich jedoch, dass der Process möglich ist, wenn man an Stelle der freien Hydrazine deren Sulfosäuren auf das Retenchinon einwirken lässt.

Die anzuwendenden Hydrazinsulfosäuren lassen sich ihrerseits leicht in bekannter Weise durch Reduction der Diazosulfosäuren mit Sulfit oder Zinnchlorür darstellen. Es gelangen unter anderen namentlich die Hydrazinsulfosäuren zur Verwendung, welche aus folgenden Verbindungen in der erwähnten Weise hervorgegangen sind, nämlich aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, Xylidinsulfosäure (vom käuflichen m-Xylidin), Cumidinsulfosäure (vom Pseudocumidin), α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure (Patent Nr. 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, Benzidinsulfosäure und Benzidindisulfosäure.

Die Gewinnung der Farbstoffe geschieht in folgender Weise:

Die erforderlichen Mengen Retenchinon und Hydrazinsulfosäure, beispielsweise 26,4 kg (1 Mol.) Retenchinon und 37,6 kg (2 Mol.) Phenylhydrazinsulfosäure, werden in die zur Lösung der entstehenden Farbstoffe nöthige Menge Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt und so lange siedend erhalten, bis sich sowohl die Sulfosäure als auch das Chinon vollständig zu einer klaren, roth gefärbten Flüssigkeit gelöst haben. Dann wird mit Soda neutralisirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

Die Nuance der bis jetzt durch Einwirkung der aromatischen Hydrazinsulfosäuren und Retenchinon erhaltenen Farben liegt zwischen Orange und Blauroth. Diese Farben zeichnen sich durch grosse Echtheit aus. Es gelingt z. B. nicht, sie von der damit gefärbten Wolle durch 24stündiges Liegenlassen in einer 1 proc. Seifenlösung zu entfernen.

Einige sitzen auf Wolle sogar derartig fest, dass sie derselben weder durch kalte, noch durch siedende Sodalösung wieder entzogen werden können. Sie färben sämmtlich Wolle und Seide in saurem Bade und werden dem Färbebade sowohl durch Wolle wie durch Seide vollständig entzogen.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von Retenchinon mit den Hydrazinen folgender Verbindungen:

1. Sulfanilsäure,
2. m-Amidobenzolsulfosäure,
3. o-Toluidin-p-sulfosäure,
4. p-Toluidin-o-sulfosäure,
5. Xylidinsulfosäure (aus käuflichem Xylidin),
6. Naphthionsäure,
7. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
8. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
9. Benzidinsulfondisulfosäure,
10. Benzidindisulfosäure.

Nr. 46804. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen Baumwollfarbstoffen durch Combination von Bismarckbraun mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. November 1887.

Die in dem Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten braunen Farbstoffe vereinigen sich mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen zu neuen Producten, welche, soweit sie Sulfogruppen enthalten, Baumwolle direct ohne Beize im alkalischen Bade färben.

Beispiel I.

10 kg reines Bismarckbraun, Triamidoazobenzol werden in Wasser gelöst und mit 8,5 kg α-Diazonaphtalinsulfosäure versetzt. Nach 12stündigem Stehen fügt man Soda bis zur alkalischen Reaction hinzu, kocht auf, wobei der Farbstoff in Lösung geht, filtrirt und salzt aus.

An Stelle der diazotirten Naphthionsäure lässt sich mit demselben Effect jede andere Naphtylaminsulfosäure setzen. Die so gebildeten Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle röthlich braun.

Wendet man jedoch diazotirte Amidobenzol-, Amidotoluol-, Amidoxylol-, Amidoazobenzol-, Amidoazotoluol- und Amidoazoxylolsulfosäuren an, so bilden sich mehr gelbbraune Farbstoffe.

Alle diese Producte zeigen jedoch die Eigenthümlichkeit, Baumwolle im alkalischen Bade ohne Seife echt zu färben.

Beispiel II.

Besser ziehende, aber auch bedeutend röthere Farbstoffe bilden sich bei Verwendung der Sulfosäuren des Benzidins, Tolidins und des Diamidostilbens, der Benzidinmono-, -di-, -tri- und -tetrasulfosäuren, Benzidinsulfonmono- und -disulfosäure und Diamidostilbendisulfosäure.

10 kg in Wasser gelöstes Bismarckbraun werden mit aus 8 kg Benzidinmonosulfosäure erhaltener Tetrazodiphenylmonosulfosäure versetzt. Durch Hinzufügen von essigsaurem Natron scheidet sich der Farbstoff als ein in Wasser schwer lösliches, Baumwolle rothbraun färbendes Product aus. Man bildet das Natronsalz, filtrirt und trocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von m- und p-Amidobenzolsulfosäuren, o- und p-Toluidinsulfosäuren, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure, Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure, α- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α- und β-Naphtylamindisulfosäuren und Tetrazoverbindungen von Benzidinmonosulfosäure, Ben-

zidindisulfosäure, Benzidinsulfonmonosulfosäure, Benzidinsulfondisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure auf Triamidoazobenzol, Triamidoazotoluol und Gemenge derselben — die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe.

Nr. 46953. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tolidin und α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Sechster Zusatz zum Patente Nr. 28753 vom 27. Februar 1884.

Vom 8. April 1888.

In der Patentschrift Nr. 45776 ist die Herstellung zweier isomerer α-Naphtylamindisulfosäuren beschrieben. Die Benutzung der einen dieser Säuren und zwar der α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure zur Darstellung von Azofarbstoffen ist bereits durch das Patent Nr. 43125 (Zusatz zum Patent Nr. 28753) geschützt.

Auch die isomere Säure, welche als α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure bezeichnet wird, liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade schön und gleichmässig färben. Besonders schöne Producte entstehen, wenn man das aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. der α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure entstehende Zwischenproduct mit 1 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Patent Nr. 22547) combinirt.

I. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure + β-Naphtylamin.

Zur Darstellung lässt man eine Lösung von 10,6 kg Tetrazoditolylchlorid in eine Lösung von 17,5 kg α-amidonaphtalin-ε-disulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen. Das sich zunächst bildende Zwischenproduct wird nach 12stündigem Stehen in eine Lösung von 8 kg β-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 500 Liter Wasser eingetragen. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffes, welche nach Verlauf von 12 Stunden zum Kochen erhitzt, filtrirt und ausgewaschen wird. Der Rückstand wird mit Soda aufgenommen und aus der erhaltenen Lösung der Farbstoff ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulich roth.

II. Farbstoff aus Tolidin + α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure + β-Naphtylamin-β-sulfosäure.

Ersetzt man in Beispiel I. die angegebene Menge β-Naphtylamin und Salzsäure durch 13 kg β-naphtylamin-β-sulfosaures Natron und 2 kg Soda, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle gelblich roth färbt.

Patentansprüche:

1. In dem Patentanspruch 1. des Patentes Nr. 41095 (dritter Zusatz zum Patent Nr. 28753) der Ersatz der Naphtylamindisulfosäure R durch die in der Patentschrift Nr. 45776 charakterisirte α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure.
2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des aus 1 Mol. Tetrazoditolylsalz mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure nach Anspruch 1. dargestellten Zwischenproductes mit β-Naphtylamin oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure.

Nr. 46971. Cl. 22. Neuerungen in dem durch die Patente Nr. 39756 und 43197 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 39756 vom 22. Mai 1886.
Vom 29. März 1888.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 39756 und 43197 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

Zur Erläuterung der Farbstoffbildung dient folgendes Beispiel:

Farbstoff aus Diamidostilben und der neuen α-Naphtoldisulfosäure.

21 kg Diamidostilben werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 Liter Wasser in salzsaures Tetrazostilben übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 Liter Wasser einlaufen, wobei sich das so erhaltene Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazostilben und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Combination mit dem Zwischenproduct angewendeten 35 kg des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes bezw. eines anderen Salzes

einer der bekannten Naphtoldisulfosäuren, 15 kg Naphtol oder 25 kg naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blauviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten Nr. 39756 und 43197 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt und die hieraus mit Tetrazostilben erhaltenen Zwischenproducte mit α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure von Neville und Winther, β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer und α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776 combinirt.

Nr. 47026. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von rothen Azofarbstoffen aus Diamidostilben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 14. September 1888.

Wird 1 Mol. Tetrazostilbenchlorid mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R combinirt, so entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und sich daher mit noch 1 Mol. eines Phenols, eines Amins oder einer Sulfosäure dieser Körper combiniren lässt.

Bei der Darstellung des Zwischenproductes kann man in folgender Weise verfahren:

21 kg Diamidostilben werden in 1000 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure gelöst und nach Abkühlung durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Letztere lässt man sodann in eine Lösung von 35 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron (R) in 1000 Liter Wasser einfliessen. Dabei entsteht das oben erwähnte Zwischenproduct in Form eines braunschwarzen, unlöslichen Niederschlages. Letzteren lässt man 12 Stunden stehen und benutzt ihn sodann zur Darstellung der Azofarbstoffe, nachdem man ihn durch Filtration von der stark sauren Lösung getrennt hat.

Durch Combination des Zwischenproductes mit Naphtylamin oder dessen Sulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct roth bis braunroth färben.

Bei der Herstellung der Farbstoffe aus den beiden Naphtylaminen löst man 15 kg α- oder β-Naphtylamin in 200 Liter Wasser und 12 kg Salzsäure und trägt in die Lösung das aus 21 kg Diamidostilben erhaltene Zwischenproduct ein. Nach 12stündigem Stehen wird die Mischung aufgekocht und filtrirt. Die als Rückstand bleibende Säure des Farbstoffes wird hierauf aus der Lösung mit Kochsalz abgeschieden, abgepresst und getrocknet.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus der Naphtylaminsulfosäure

verfährt man in der Weise, dass man das aus 21 kg Diamidostilben erhaltene Zwischenproduct in die alkalische Lösung von 25 kg naphtylaminsulfosaurem Natron in 200 Liter Wasser einträgt. Man lässt hierauf das Gemisch 12 Stunden stehen, kocht dasselbe auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen, die Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen aus Diamidostilben, darin bestehend, dass man, statt, wie im Patent Nr. 39756 angegeben ist, 1 Mol. Tetrazostilben mit 2 Mol. Naphtylaminsulfosäure zu verbinden, 1 Mol. Tetrazostilben mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R combinirt und das so erhaltene Zwischenproduct mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner oder β-Naphtylamin-δ-sulfosäure vereinigt.

Nr. 47066. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen, direct färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zu Nr. 46804 vom 10. November 1887.
Vom 24. December 1887.

In dem Hauptpatente wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung der Diazosulfosäuren der primären Basen auf die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe neue färbende Substanzen entstehen, welche Baumwolle im alkalischen Bade genau wie die Derivate der Paradiamine (Benzidin etc.) seifenecht braun färben.

Producte mit denselben Eigenschaften kann man auch dann erhalten, wenn man die Diazoverbindungen der primären Basen auf Bismarckbraun einwirken lässt und die dann sich bildenden spritlöslichen Producte nachträglich durch Sulfuriren wasserlöslich macht.

Beispiel I.

10 kg Anilin in 20 kg Salzsäure von 21° B. und 200 Liter Wasser gelöst, werden mit 8 kg Natriumnitrit bei Gegenwart von Eis diazotirt und die so gebildete Diazobenzolchloridlösung darauf langsam zu einer Lösung von 30 kg Bismarckbraun (Triamidoazobenzol) und 20 kg essigsaurem Natron hinzulaufen gelassen. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der nach 12 stündigem Stehen abfiltrirt und getrocknet wird.

Beispiel II.

10 kg des auf diese Weise gebildeten spritlöslichen Braun trägt man darauf in 30 kg kalte rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. An-

hydridgehalt ein, so dass die Temperatur 20 bis 30° C. nicht übersteigt, giesst die Schmelze, nachdem die Sulfurirung vollendet ist, auf Eis, filtrirt die Farbstoffsäure, welche sich als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden hat, ab, stellt durch Hinzufügung von Alkali ein Salz derselben her, salzt aus, filtrirt abermals ab und trocknet.

An Stelle des Anilins lässt sich mit demselben Erfolg Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, α- oder β-Naphtylamin, Benzidin, Tolidin oder Diamidodiphenoläther verwenden. Stets bilden sich braune, wasserunlösliche Farbstoffe, welche, wie im Beispiel II. gezeigt wurde, wasserlöslich gemacht werden können und dann Baumwolle im alkalischen Bade waschecht braun färben.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von spritlöslichen, braunen Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol und der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin an Stelle der im Hauptpatente angewandten Mono- bezw. Disulfosäuren dieser Körper auf die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe.
2. Die Ueberführung der im Anspruch 1. aufgeführten Farbstoffe in wasserlösliche durch Sulfurirung derselben mit sulfurirenden Mitteln.

Nr. 47067. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen direct färbenden Farbstoffen aus Bismarckbraun.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 46804. — Vom 10. Februar 1888.

In dem Hauptpatente sind gelbe bis braunrothe direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen auf Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) erhalten werden.

Farbstoffe von gleicher Nuance und gleichen Eigenschaften, d. h. ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun zu färben, werden erhalten, wenn die Diazoverbindungen der Amidoazonaphtaline und deren Mono- und Disulfosäuren mit Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) combinirt werden.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von den Disulfosäuren des Amidonaphtalins ableiten, geben leicht lösliche Producte, während diejenigen der Monosulfosäuren meist schwer löslich sind.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen direct färbenden Farbstoffe weicht wenig von demjenigen des Hauptpatentes ab.

Man verfährt im Allgemeinen auf folgende Weise:

Die Diazoverbindungen der Naphtylaminsulfosäuren werden mit der berechneten Menge α-Naphtylamin gekuppelt und der erhaltene Amidoazokörper sofort weiter diazotirt; die so erhaltene Diazoverbindung wird mit Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) combinirt.

Folgende Beispiele geben eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der neuen gelben bis braunrothen, direct färbenden Farbstoffe.

I. Farbstoff aus α-Naphthionsäure + Naphtylamin + Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

32 kg α-Naphthionsäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin bei 0° eingetragen.

Wird die freie Mineralsäure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron abgestumpft, so findet die Bildung des Amidoazokörpers sofort statt, wobei die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

Zur Ueberführung der so erhaltenen Amidoazoverbindung in die Diazoverbindung wird dieselbe salzsauer gemacht und zu derselben unter sorgfältiger Kühlung eine Lösung von 10 kg Natriumnitrit in 100 Liter Wasser hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen wird die so erhaltene Diazoverbindung in eine Lösung von 100 kg 50procentigem Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) in 100 Liter Wasser eingetragen, das saure Gemisch mit Soda neutralisirt und aufgekocht.

Der Farbstoff geht hierbei in Lösung, während das überschüssige Bismarckbraun sich als harzige Masse abscheidet. Es wird filtrirt, um den Farbstoff von Triamidoazobenzol zu trennen, letzteres zur vollständigen Gewinnung des schwer löslichen Farbstoffes nochmals mit alkalihaltigem Wasser ausgekocht und filtrirt.

Der durch Aussalzen aus den vereinigten Filtraten gewonnene Farbstoff giebt ein röthliches Braun.

Wird in diesem Beispiel die Naphthionsäure durch folgende Körper ersetzt, so erhält man mit:

β-Naphtylamin-α-monosulfosäure ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure „ „
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ein spritlösliches Braun,
α-Naphtylamindisulfosäure ein blaustichiges Braun,
β-Naphtylamindisulfosäure ein Catechubraun.

II. Farbstoff aus α-Naphthionsäure + α-Naphtylamin (sulfirt) + Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

Durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindung der Naphthionsäure resultirt ein schwach löslicher Farbstoff. Derselbe

kann auf bekannte Weise durch Eintragen in die dreifache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze sich leicht und klar in alkalischem Wasser löst, in ein leicht lösliches Product verwandelt werden.

Wird der so erhaltene Farbstoff in derselben Weise behandelt, wie das nicht sulfurirte Product des Beispiels I., so erhält man im vorliegenden Falle ein leicht lösliches Gelbbraun.

Wird in diesem Beispiel die Naphthionsäure durch folgende Körper ersetzt, so resultirt mit:

α-Naphtylamin ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin „ „
β-Naphtylamin-α-monosulfosäure ein Gelbbraun,
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure „ Braun,
β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure „ Röthlichbraun,
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure „ Gelbbraun (schwer löslich).

Patentansprüche:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent aufgeführten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen:

I. Die Diazoverbindungen der Amidoazonaphtaline aus:

1. α-Naphtylamin + α-Naphtylamin,
2. β- „ + „
3. α-Naphtylaminmonosulfosäure + α-Naphtylamin,
4. β-Naphtylamin-α-monosulfosäure + α-Naphtylamin,
5. „ -β- „ + „
6. „ -γ- „ + „
7. „ -δ- „ + „
8. α-Naphtylamindisulfosäure + „
9. β- „ + „
10. (α-Naphtylamin + α-Naphtylamin) sulfurirt,
11. (β- „ + α- „) „
12. (α-Naphtylaminmonosulfosäure + α-Naphtylamin) sulfurirt,
13. (β-Naphtylamin-α-monosulfosäure + α-Naphtylamin) „
14. „ -β- „ + „ „
15. „ -γ- „ + „ „
16. „ -δ- „ + „ „

auf Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) einwirken lässt.

II. Löslichmachen der nach Anspruch I. erhaltenen spritlöslichen bezw. in Wasser schwer löslichen Farbstoffe mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Nr. 47068. Cl. 22. Neuerungen in dem durch die Patente Nr. 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 40954. — Vom 29. März 1888.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 40954, 43493 und 45342 bei der Herstellung von Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, so entstehen blauviolette und rothviolette Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

1. Farbstoffe aus Benzidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776.

Zur Herstellung des Tetrazodiphenyls werden 18,4 kg Benzidin mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser aufgelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser diazotirt. Das so erhaltene salzsaure Tetrazodiphenyl lässt man sodann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure einlaufen. Dabei entsteht ein Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu verbinden.

Lässt man dieses aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl (aus 18,4 Benzidin) und 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure (aus 35 kg Natronsalz) gebildete Zwischenproduct auf eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes derselben α-Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung einwirken, so entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher durch Ausfällen mit Kochsalz abgeschieden und durch Abpressen und Trocknen in fester Form gewonnen wird.

Wendet man zur Combination mit dem Zwischenproduct 15 kg α-Naphtol, 15 kg β-Naphtol oder 25 kg des Natronsalzes der α-Naphtolmonosulfosäure von Neville u. Winther oder ebensoviel der β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer an, so entstehen rothviolette Farbstoffe. Durch Einwirkung des Zwischenproductes aus Tetrazodiphenyl und der α-Naphtoldisulfosäure auf die äquivalente Menge Dimethyl-m-phenylendiamin wird ein braunvioletter Farbstoff erhalten.

2. Farbstoffe aus Tolidin und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776.

21,2 kg Tolidin werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natrium-

nitrit in 50 kg Wasser in salzsaures Tetrazoditolyl übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 Liter Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet.

Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 15 kg α-Naphtol eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Combination mit dem Zwischenproducte angewandten 15 kg α-Naphtol durch dieselbe Menge β-Naphtol oder 25 kg des Natronsalzes der Naphtolsulfosäuren von Neville u. Winther, Cleve oder Schäffer, so erhält man ebenfalls blauviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Es wird bemerkt, dass die oben beschriebenen Farbstoffe auch in der Weise erhalten werden können, dass man die Einwirkung der verschiedenen Componenten auf das Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auch in umgekehrter Reihenfolge vornimmt. Man kann daher z. B. zunächst das Tetrazodiphenyl auf die α-Naphtolsulfosäure von Neville u. Winther einwirken lassen und combinirt sodann das dabei entstandene Zwischenproduct mit der neuen α-Naphtoldisulfosäure.

Die aus den mit α-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Zwischenproducten entstehenden oben erwähnten Farbstoffe zeigen folgende Nuancen:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
mit α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) . .	blauviolett	blauviolett
„ α-Naphtol	rothviolett	„
„ β-Naphtol	„	„
„ α-Naphtolsulfosäuren (Neville u. Winther)	„	„
„ β-Naphtolsulfosäuren (Schäffer)	„	„

Der aus Tetrazodiphenyl + α-Naphtoldisulfosäure + Dimethyl-m-phenylendiamin entstehende Farbstoff färbt braunviolett. Der aus Tetrazoditolyl + α-Naphtoldisulfosäure + α-Naphtolmonosulfosäure (von Cleve) gebildete Farbstoff färbt blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen, substantiven Farbstoffen aus der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, darin bestehend, dass man die neue Säure in den Patenten Nr. 40954, 43493 und 45342 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt und das aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. der neuen

Säure erhaltene Zwischenproduct mit α- oder β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (Neville u. Winther), β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), Dimethyl-m-phenylendiamin oder α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776 combinirt, oder das aus 1 Mol. Tolidin und 1 Mol. der neuen Säure erhaltene Zwischenproduct mit α- oder β-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure (von Neville u. Winther oder Cleve) oder β-Naphtolsulfosäure (von Schäffer) vereinigt oder auf die α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) einwirken lässt.

Nr. 47102. Cl. 22. Verfahren zur Trennung der durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin bei höherer Temperatur entstehenden Thio-p-toluidine mittelst Alkohol und zur Darstellung einer Sulfosäure aus dem in Spiritus schwer löslichen Theile derselben.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 10. Juni 1888.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass das Thio-p-toluidin, welches man durch Schwefeln des p-Toluidins nach der Methode des Patentes Nr. 35790 erhält, kein einheitlicher Körper ist. Zur Erlangung einer für die Sulfurirung geeigneten Base ist es zweckmässig, das p-Toluidin mit mehr Schwefel und bei höherer Temperatur zu behandeln, als im erloschenen Patente Nr. 35790 angegeben worden war.

Man verfährt am besten wie folgt:

200 kg p-Toluidin wurden mit 119 kg Stangenschwefel zusammengeschmolzen, 24 Stunden lang auf 190° und nachher noch während ca. 12 Stunden auf 250° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Anwendung von mehr Schwefel und Einhaltung höherer Temperatur haben keinen Zweck, da der Schwefel dann nicht verbraucht wird und bei der folgenden Sulfurirung hinderlich ist.

Auch das nach diesem Verfahren erhaltene Thio-p-toluidin ist kein einheitlicher Körper. Es besteht aus einem in heissem Alkohol ziemlich leicht und einem schwer löslichen Theil. Kocht man das ganz fein gepulverte und gesiebte rohe Thio-p-toluidin einige Stunden mit starkem Alkohol am Rückflusskühler, so gehen ca. 30 Proc. desselben in Lösung. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gelingt die Trennung der beiden Körper nicht. Der vom löslichen Theile abgetrennte Rückstand besitzt eine hellgelbe Farbe, löst sich in concentrirter Salzsäure unter Orangefärbung derselben, wird durch Wasser wieder in hellgelben Flocken ausgeschieden, schmilzt bei ca. 236° und ist ohne Weiteres zur Sulfurirung geeignet.

Zur Ueberführung in die Sulfosäure trägt man 50 kg der Base langsam unter starkem Umrühren und Abkühlung in 200 kg 30procentige rauchende Schwefelsäure ein, erwärmt dann auf ca. 80° und

hält so lange auf dieser Temperatur, bis sich eine ausgewaschene Probe der in Wasser unlöslichen Sulfosäure in Soda auflöst.

Hierauf wird filtrirt, vollständig ausgewaschen, und die zurückbleibende, hellgelb aussehende Thio-p-toluidinsulfosäure durch Soda in das Natronsalz übergeführt.

Die mittelst der so gewonnenen Sulfosäure durch Diazotiren und Kuppeln mit Naphtolen u. s. w. auf der Faser hervorzubringenden Farben sind viel schöner und kräftiger als die mit der Sulfosäure des Roh-Thio-p-toluidins erhältlichen. Der Grund dafür liegt darin, dass durch Extraction mit Alkohol ausser etwas Verunreinigungen ein Körper ausgezogen wird, dessen Sulfosäure zwar auch auf der Faser fixirt wird, aber in Combination mit Naphtolen nur schwache Farben liefert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abscheidung eines in Alkohol schwer löslichen Thio-p-toluidins durch Auskochen des durch Schmelzen von 2 Thln. p-Toluidin mit 1,2 Thln. Schwefel bei 190 bis 250° entstehenden Thio-p-toluidins mit starkem Alkohol.
2. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des in Alkohol schwer löslichen, nach Patentanspruch 1. erhältlichen Thio-p-toluidins durch Einwirkung von 20- bis 30 procentiger rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur.

Nr. 47136. Cl. 22. Neuerungen in den durch die Patente Nr. 38802 und 40247 geschützten Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben, aus einer neuen Naphtoldisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 29. März 1888.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 38802 und 40247 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

Beispiel: 24,4 kg Dianisidin werden mit 58 kg Salzsäure in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 50 kg Wasser in salzsaures Tetrazodianisol übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 kg trockenem Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 kg essigsaurem Natrium in 1000 Liter Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodianisol und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alka-

lische Lösung von 35 kg des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Combination mit dem Zwischenproducte angewendeten 35 kg des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes bezw. eines anderen Salzes einer der bekannten Naphtoldisulfosäuren, 15 kg Naphtol oder 25 kg naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. Die aus Dianisidin und der neuen α-Naphtoldisulfosäure erhaltenen Farbstoffe zeigen bei Weitem grünere Nuancen als alle bisher in den Handel gebrachten substantiven Baumwollfarbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen aus der neuen α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 45776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten Nr. 38802 und 40247 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt.

Nr. 47235. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 25. April 1888.

Die unter der Bezeichnung Kresotinsäure bekannten Oxytolylsäuren, welche am besten aus den isomeren Kresolen mit Hülfe der Kolbe'schen oder Schmitt'schen Methode dargestellt werden können, sind bislang zur Erzeugung werthvoller Azofarbstoffe nur in geringem Maasse nutzbar gemacht worden. Durch die vorliegende Erfindung wird eine derartige Verwerthung der Kresolcarbonsäuren in grösserem Umfange ermöglicht.

1 Mol. der Kresolcarbonsäuren lässt sich mit der Tetrazoverbindung des Tolidins zu einem sogenannten Zwischenprodncte vereinigen, welches bei weiterer Einwirkung von Toluylendiaminsulfosäure neue technisch brauchbare Azofarbstoffe liefert. Diese Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Seifenbade ohne Beizen orange.

Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen:

21,2 kg Tolidin werden in 500 kg Wasser und 48 kg Salzsäure (20° B.) gelöst. Die Lösung wird bei 0° mit einer Auflösung von 28 kg Natriumnitrit in 150 kg Wasser versetzt. Lässt man diese Tetrazoditolylchlorid enthaltende Flüssigkeit in eine Auflösung von 15.2 kg o-Kresolcarbonsäure und 20 kg calcinirte Soda in 300 kg Wasser

einlaufen, so entsteht das Zwischenproduct, welches sich allmälig als eine braune, gallertartige Masse ausscheidet; ist die Bildung desselben vollendet, so fügt man eine Auflösung von 20,2 kg Toluylendiaminsulfosäure und 6 kg Soda in 300 kg Wasser hinzu, rührt die Mischung 24 Stunden lang durch, erhitzt sie dann zum Kochen, salzt den Farbstoff aus und trocknet ihn nach dem Filtriren und Abpressen. Derselbe färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade orange.

Wendet man in dem vorbeschriebenen Verfahren an Stelle der o-Kresolcarbonsäure die gleiche Menge m-Kresolcarbonsäure (γ-Kresotinsäure, Beilstein's Handbuch, S. 1459) an, so erhält man ebenfalls einen orange Farbstoff, der dem ersten sehr ähnlich ist. Das Zwischenproduct aus Tetrazoditolylchlorid und m-Kresolcarbonsäure ist unlöslich in Wasser und von rothbrauner Farbe.

Die neuen Farbstoffe lösen sich mässig leicht in kaltem Wasser; diese Lösungen werden durch verdünnte Säuren braun gefällt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit violettrother Farbe.

Patentanspruch: Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe nach dem in dem Patente Nr. 31658 und dessen Zusatzpatent Nr. 44797 geschützten, aber in der Weise abgeänderten Verfahren, dass Tetrazoditolyl, anstatt — wie im Patent Nr. 44797 — mit 1 Mol. Salicylsäure, mit 1 Mol. m-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 2 : 3$) oder 1 Mol. m-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4$) combinirt wird und als zweiter Component anstatt der im Patent Nr. 44797 genannten Amine Toluylendiaminsulfosäure benutzt wird.

Nr. 47274. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Gelbholzextract.

Charles S. Bedford in Leeds (England).

Vom 2. Mai 1888.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von gelben, orange bis braunen Farbstoffen aus einigen Diazokörpern und Gelbholz (Cuba-, Tampiko-, Corinto-, Maracaibo-, Vera-Cruz- und Jamaica-Gelbholz); auch Mahagoniholz kann hierzu Verwendung finden. Von Diazoverbindungen werden angewendet: salzsaures, schwefelsaures oder salpetersaures Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder deren Sulfosäuren.

Zur Herstellung von Farbstoff aus Jamaicagelbholz werden 500 kg geschnittenes oder geraspeltes Holz in einer mit doppeltem oder Zwischenboden ausgestatteten Kufe durch öftere auf einander folgende, etwa eine Stunde andauernde Kochungen mit Wasser, welchem Alkali oder Säure zugesetzt werden kann, ausgezogen. Zweckmässig ist ein Zusatz von etwa 3 Proc. krystallisirter Soda für die beiden ersten

Kochungen. Bei einem grösseren Sodazusatz erhält die Farbe leicht einen stumpfen, matten Ton.

Meistens genügen zur vollständigen Extraction sechs Kochungen. Zweckmässiger wird die systematische Extraction angewendet. Die erhaltenen, nicht zu concentrirten Lösungen werden in mit Kühlschlange und Rührwerk versehenen Behältern etwa bis auf 16° C. abgekühlt und in einer offenen Kufe gesammelt. In einen über dieser Kufe angeordneten Behälter werden 25 kg Anilin und $26^1/_2$ kg concentrirte Schwefelsäure in 1200 Liter kalten Wassers eingetragen und hierzu allmälig unter beständigem Umrühren eine Lösung von 20 kg Natriumnitrit (98 proc.) gesetzt, um das Anilinsulfat in das Sulfat der Diazoverbindung überzuführen.

Diese Lösung lässt man auf geeignete Weise, z. B. durch ein perforirtes Rohr unter beständigem Umrühren und unter Zusatz von Alkali in die Gelbholzflüssigkeit (ca. 8600 Liter) einlaufen, wobei sich der Farbstoff ausscheidet. War das Gelbholz unter Anwendung von Soda ausgekocht worden, so genügt ein allmäliger Zusatz von 50 kg Soda, hatte die Kochung aber mit reinem oder gar angesäuertem Wasser stattgefunden, so ist selbstverständlich mehr Soda anzuwenden.

Der Niederschlag wird in einer Filterpresse gesammelt. Man erhält so ca. 625 kg einer steifen Paste, welche in dieser Form zum Färben benutzt oder nach Zusatz von etwas Alkali behufs Löslichmachung getrocknet und gemahlen werden kann. Die Toluol- und Xylolfarbstoffe werden in ähnlicher Weise hergestellt.

Zur Herstellung des braunen Naphtalinfarbstoffes löst man 33 kg Naphtylamin unter Kochen in 1000 Liter Wasser, welches mit 96 kg Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist. Nach dem Erkalten wird das Ganze auf 2000 Liter verdünnt und mit 25 kg Natriumnitrit diazotirt. Diese Lösung wird dann in gleicher Weise, wie oben beschrieben, zu der Gelbholzlösung hinzugefügt.

Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind Verbindungen des wesentlich aus Morin bezw. Moringerbsäure ($C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$) bestehenden Gelbholz- oder Mahagonifarbstoffes mit den angewendeten Diazoverbindungen.

Es werden erhalten:

1. aus Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfat und Diazobenzolnitrat orangegelbe,
2. aus Diazobenzolsulfosäure und Diazotoluolchlorid braungelbe,
3. aus Diazotoluolsulfat und -nitrat und aus Diazoxylolsulfat und -nitrat orangefarbige,
4. aus Diazotoluolsulfosäure und Diazoxylolchlorid gelbbraune,
5. aus Diazoxylolsulfosäure, Diazonaphtalinchlorid, -sulfat, -nitrat und Diazonaphtalinsulfosäure braune Farbstoffe.

Diese Farbstoffe können auch in der Faser erzeugt werden, indem man z. B. Baumwolle so lange abwechselnd in die Diazo- und

in die Gelbholzlösung eintaucht, bis die gewünschte Schattirung erreicht ist.

Auch in dem Gelbholz selbst können dieselben erzeugt werden; in diesem Falle ist es rathsam, geraspeltes Holz statt geschnittenes anzuwenden, damit dasselbe leichter durchdrungen wird. Man taucht zu diesem Zweck 500 kg geraspeltes Holz in eine Lösung, welche erhalten ist aus 25 kg Anilin, 26½ kg Schwefelsäure, 20 kg Natriumnitrit und so viel Wasser, als zur Durchtränkung des Holzes nothwendig ist.

Sobald die Lösung das Holz völlig durchzogen hat, wird ein schwacher Ueberschuss von Soda zugesetzt. Sobald letzterer sich mit dem Ganzen innig vereinigt hat, wird das Holz von dem Feuchtigkeitsüberschuss befreit, worauf dasselbe für Färbezwecke gebrauchsfertig ist.

Da das Gelbholz, wie oben gesagt, in der Natur in verschiedenen Sorten vorkommt und deshalb auch verschieden gehaltreich ist, so erfordern die verschiedenen Sorten auch einige Aenderungen in den anzuwendenden Mengen der Diazoverbindungen.

Patentansprüche:

1. Darstellung von Farbstoffen durch Behandlung eines wässerigen Auszuges von Gelbholz mit einer Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem oder sulfonsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol oder Diazonaphtalin oder von mehreren dieser Verbindungen unter Zusatz von Alkali.
2. Erzeugung der durch Anspruch 1. gekennzeichneten Farbstoffe in dem zu färbenden Stoff oder Fasermaterial selbst, indem man letztere abwechselnd mit einer der im Anspruch 1. genannten Diazoverbindungen und mit einem wässerigen Auszug von Gelbholz behandelt.

Nr. 47301. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen aus dem Aethylenäther des p-Amidophenols.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz).

Vom 2. November 1888.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der neuen Tetrazofarbstoffe dient der Aethylenäther des p-Amidophenols, welcher bereits von E. Wagner (J. f. pr. Ch. [2] 27, 206) durch Reduction des Aethylenäthers des p-Nitrophenols erhalten worden ist. Der hierbei entstehende p-Diamido-p-diphenoläthylenäther lässt sich mit Hülfe von salpetriger Säure leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit aromatischen Aminen und Phenolen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Farbstoffen combinirt. Diese Farbstoffe zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle anzufärben.

Darstellung eines gelben Farbstoffes aus Salicylsäure.

Zur Darstellung der Tetrazoverbindung werden 10 kg des salzsauren p-Diamido-p-diphenoläthylenäthers in 7,5 kg concentrirter Salz-

säure und 200 Liter Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz von Eis unter 5° abgekühlt, und hierauf durch allmäliges Hinzufügen einer abgekühlten Lösung von 4,6 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser diazotirt.

Beim Eingiessen der leicht löslichen Tetrazoverbindung in eine Auflösung von 8,5 kg Salicylsäure und 10 kg Natronlauge von 33 Proc. in 300 Liter Wasser scheidet sich der Farbstoff in Form einer grünlich gelben Masse ab. Man lässt mehrere Stunden stehen, kocht alsdann auf, fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus, filtrirt, presst und trocknet.

Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bade schwefelgelb an. Aehnliche Nuancen entstehen bei Anwendung der Kresolcarbonsäuren anstatt der Salicylsäure.

Darstellung eines orangebraunen Farbstoffes aus Naphthionsäure.

Wird die, wie oben beschrieben, aus 10 kg salzsaurem p-Diamido-p-diphenoläther dargestellte Tetrazoverbindung mit einer Auflösung von 15,5 kg naphthionsaurem Natron und 10 kg Natronlauge von 33 Proc. in 300 Liter Wasser vermischt, so scheidet sich nach kurzem Stehen der Farbstoff in gelbbraunen Flocken ab.

Man kocht auf, salzt den Farbstoff aus, filtrirt und trocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle mit gelbbrauner Farbe an.

Verwendet man anstatt der Naphthionsäure die Brönner'sche β-Naphtylaminmonosulfosäure oder die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, so entstehen ganz ähnliche, direct färbende Farbstoffe.

Darstellung eines rothen Farbstoffes aus der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Man lässt die aus 10 kg salzsaurem p-Diamido-p-diphenoläthylenäther bereitete Tetrazoverbindung langsam zu einer Auflösung von 16 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (Schäffer) in 10 kg Natronlauge von 33 Proc. und 400 Liter Wasser einfliessen. Es entsteht hierbei ein rother Farbstoff. Bei Anwendung von β-Naphtol-δ-monosulfosäure anstatt der Schäffer'schen Säure erhält man ebenfalls einen rothen Farbstoff, der sich in seinen Färbeeigenschaften dem vorher beschriebenen sehr ähnlich verhält.

Das Combinationsproduct der Tetrazoverbindung mit β-Naphtoldisulfosäure R erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein schönes Rosaroth.

Die Farbstoffe aus den Naphtolsulfosäuren eignen sich auch als Wollfarbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus dem p-Diamido-p-diphenoläthylenäther combinirt wird mit 2 Mol.:

a) Salicylsäure,
b) Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
c) β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 47426. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Paraphenylendiamindisulfosäure und von Azofarbstoffen, die daraus abgeleitet sind.

Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe in Genf.
(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Vom 25. April 1888.

21 kg Paraphenylendiaminsulfat werden nach und nach unter fortwährendem Umrühren in 8 kg rauchende Schwefelsäure von ca. 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Dann wird die Masse auf 140° C. erwärmt und auf dieser Temperatur so lange gehalten, bis eine in Wasser gelöste und alkalisch gemachte Probe an Aether kein Paraphenylendiamin mehr abgiebt. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird das Product mit etwa 100 Liter eiskalten Wassers verdünnt und die gebildete Sulfosäure von der überschüssigen freien Schwefelsäure auf übliche Weise getrennt.

Wie die Baryumbestimmung ergeben hat, besteht die neue Sulfosäure hauptsächlich aus einer Paraphenylendiamindisulfosäure. Die rohe Säure, wie solche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das p-Phenylendiamin erhalten wird, ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser; in reinem Alkohol ist sie sowohl in der Wärme wie in der Kälte sehr schwer löslich, dagegen ist sie ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und leicht in Alkalien. Aether löst sie nicht. Sie lässt sich nur theilweise durch salpetrige Säure direct in das Tetrazoderivat überführen; auch bei Gegenwart überschüssiger salpetriger Säure entsteht hauptsächlich eine Diazoverbindung, die höchst beständig und wahrscheinlich das Anhydrid ist von der Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}NH_2\,[1]\\SO_3H\,[3]\\N=N\,[4]\\SO_3\,[5]\end{cases}$$

Dieses Diazoderivat krystallisirt aus der auf dem Wasserbade concentrirten sauren Lösung.

Die Paraphenylendiamindisulfosäure krystallisirt in völlig reinem Zustande aus heissem Wasser in feinen, glänzenden, fast weissen Nädelchen, welche kein Krystallwasser einschliessen. Ihre Löslichkeit in Wasser bei 14,5° C. beträgt 22,9 Thle. für 100 Thle. Wasser.

Bromdämpfe sind ohne Wirkung auf die trockene Säure, dagegen

färben sie eine wässerige Lösung derselben zunächst intensiv grasgrün und schliesslich olivenbraun. Die Disulfosäure ist eine starke Säure und treibt Salzsäure aus Kochsalz aus, aus welchem Grunde es unmöglich ist, die Disulfosäure aus ihren Salzen durch HCl völlig freizumachen. Lässt man Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschuss auf das neutrale Natronsalz einwirken, so erhält man das saure Natronsalz, welches aus heissem Wasser in grossen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist leicht in heissem, bedeutend weniger in kaltem Wasser mit schwach bläulicher Fluorescenz löslich; sehr wenig löst es sich in concentrirtem, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol. Je nachdem das Salz mit Hülfe von Schwefelsäure oder von Salzsäure bereitet wird, hat dasselbe einen verschiedenen Krystallwassergehalt.

Mit H_2SO_4 bereitet, enthält dasselbe 16,58 Proc. H_2O, entsprechend der Formel:

$$C_6H_2(NH_2)_2(S_2O_6NaH) + 3\,aq,$$

mit HCl bereitet aber 27,21 Proc. H_2O, entsprechend 6 aq.

Befeuchtet man das wasserfreie Natronsalz mit Wasser, so wird letzteres unter gleichzeitiger Aufquellung des Salzes absorbirt. Bromdämpfe färben das trockene Salz, sowie die wässerige Lösung desselben zunächst grün und später braungelb.

Sämmtliche Salze der Säure sind leicht löslich und färben sich sowohl in feuchtem Zustande als auch in Lösung durch Oxydation an der Luft braunroth. Die alkalischen und erdalkalischen Salze geben blau fluorescirende Lösungen. Das normale und das saure Ammoniumsalz krystallisiren in langen, feinen Nadeln.

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, färben die Lösungen der Salze intensiv violett; Silbernitrat wird reducirt.

Das neutrale Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten derben Nadeln, welche schon im Exsiccator einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° C. 11,9 Thle. wasserfreies Baryumsalz; in Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Zur Herstellung der Farbstoffe dieser Sulfosäure mit α- oder β-Naphtol verfährt man folgendermaassen:

Die Paste der Sulfosäure wird in bekannter Weise mit 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt und hierauf mit einer alkalischen Lösung von 14,3 kg α- oder β-Naphtol versetzt.

Man erhält eine rothe Lösung, die nochmals mit der vorerwähnten Menge Natriumnitrit diazotirt und ebenfalls in eine alkalische Lösung von 14,3 kg α- oder β-Naphtol gegossen wird. Der hierdurch gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, gewaschen und resultirt dann in Teigform, in welcher er auch zur Verwendung kommt.

Die nach diesem Verfahren gewonnenen neuen Farbstoffe sind zwar nur wenig in Wasser löslich, aber doch in solchem Maasse, dass die Fixirung derselben auf der Faser sicher gelingt.

Sie ziehen im sauren Bade auf Seide und Wolle und geben tief dunkelblaue Töne, die sich besonders nach Behandlung mit Kaliumbichromat als sehr lichtecht bewähren. Die lichtere Nuance des α-Naphtolfarbstoffes spielt ins Violett hinüber, während die β-Naphtolfarbstoffe mehr schwarz erscheinen. Namentlich auf Wolle angewendet und nach der Behandlung mit Kaliumbichromat liefern letztere Farbstoffe ein sehr schönes und echtes Schwarz.

Praktische Resultate sind bis jetzt erhalten worden durch Verbindung der p-Diaminsulfosäure mit α- und β-Naphtol, der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure und dem α-Dioxynaphtalin.

In dem obigen Beispiel kann man das α-Naphtol durch die anderen genannten Substanzen ersetzen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure des Paraphenylendiamins, darin bestehend, dass 1 Thl. Paraphenylendiaminsulfat mit ca. 4 Thln. 25 proc. rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 14° C. bis zur totalen Sulfurirung des Diamins behandelt wird.
2. Das Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der erwähnten Sulfosäure durch Verbindung dieser Sulfosäure mit α- und β-Naphtol.

Nr. 47762. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelben und orangegelben Azofarbstoffen aus Aethylendiphenyldiamin und Aethylen-o-ditolyldiamin.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz).

Vom 2. December 1888.

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Darstellung einer Reihe neuer, Baumwolle ohne Beize färbender Farbstoffe durch Combination gewisser, durch die Aethylengruppe paarweise verbundener secundärer und tertiärer Monamine mit Diazoverbindungen. Von solchen verkuppelten Aminen haben bis jetzt die folgenden ein technisches Resultat geliefert:

Das Aethylendiphenyldiamin (Hofmann, Jahresber. 1859, S. 388), das Aethylen-o-ditolyldiamin (Mauthner, Suida, Monatsheft 7, S. 231), sowie dessen Methyl- und Aethylsubstitutionsproducte. Diese Basen besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit 1 und 2 Mol. einer Diazoverbindung in Reaction zu treten. Die Darstellung der hier beschriebenen Farbstoffe geschieht daher stets in der Weise, dass man 1 bis 2 Mol. einer Diazoverbindung auf 1 Mol. einer der vorher erwähnten Basen einwirken lässt. Bei Anwendung von Diazobenzol und Diazonaphtalin entstehen in Wasser unlösliche Azokörper, welche erst durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe

übergeführt werden müssen. Man verwendet daher zweckmässig die Diazoverbindung von Amidosulfosäuren.

Im Nachstehenden sind die Farbstoffcombinationen, welche bisher günstige Resultate geliefert haben, aufgeführt.

Aethylendiphenyldiamin combinirt mit den Diazoverbindungen aus:

1. Sulfanilsäure. Der Farbstoff stellt ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Er färbt Baumwolle im alkalischen, kochsalzhaltigen Bade satt orangegelb. Die Färbungen sind luft- und lichtbeständig.
2. Metanilsäure. Orangegelbes Pulver, färbt ungebeizte Baumwolle gelb.
3. m-Amidobenzoësäure. Gelbes, schwer lösliches Pulver, färbt Baumwolle gelb.
4. o-Toluidinsulfosäure. Orangefarbenes Pulver, färbt orangegelb.
5. p-Toluidinsulfosäure. Färbt orangegelb.
6. Xylidinsulfosäure. Orangegelbes Pulver, färbt im alkalischen Bade orangegelb.
7. Amidoazobenzolsulfosäure. Braunes Pulver, färbt orangebraun.
8. Naphthionsäure. Braungelbes Pulver, färbt orange.
9. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. Stellt ein orangegelbes Pulver dar und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Orange.
10. β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner. Orangegelbes Pulver, färbt orange.

Die Combinationsproducte der vorher erwähnten Diazoverbindungen mit Aethylen-o-ditolyldiamin verhalten sich den entsprechenden aus Aethylendiphenyldiamin gegenüber sowohl in Bezug auf Nuance als auf sonstige Eigenschaften ganz analog.

Das äthylirte Aethylendiphenyldiamin (Aethylendiäthyldiphenyldiamin von Hofmann, Jahresber. 1859, S. 389) combinirt sich ebenfalls leicht mit Diazoverbindungen. Mit Diazobenzolsulfosäure entsteht ein orangegelber Farbstoff.

Das methylirte Aethylen-o-ditolyldiamin erzeugt mit p-Diazobenzolsulfosäure einen orangegelben Farbstoff.

Die specielle Darstellung der im Vorstehenden erwähnten Farbstoffe erläutern folgende Beispiele:

I. Darstellung eines orangegelben Farbstoffes aus Aethylendiphenyldiamin und p-Diazobenzolsulfosäure.

11,5 kg sulfanilsaures Natron von 85,5 Proc. werden in 200 Liter Wasser gelöst, hierauf mit 12 kg concentrirter Salzsäure versetzt und durch allmäligen Zusatz von 3,5 kg Nitrit in 5 Liter Wasser in die Diazoverbindung übergeführt.

Zur Erzeugung des Farbstoffes lässt man die Diazoverbindung zufliessen, zu 5,3 kg Aethylendiphenyldiamin, gelöst in 12 kg concentrirter Salzsäure und 100 Liter Wasser. Man lässt mehrere Stunden

stehen und erwärmt dann, zur Vervollständigung der Combination, unter fortwährendem Umrühren langsam auf 80 bis 90°. Es scheidet sich die neue Farbsäure in Form einer rothbraunen, krystallinischen Masse ab. Dieselbe wird abfiltrirt, gepresst und zur Ueberführung in das Natronsalz in 250 Liter Wasser und 5 kg Soda eingetragen. Aus der orangegelb gefärbten Lösung fällt Kochsalz den Farbstoff als gelbe krystallinische Masse aus. Man filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff bildet alsdann ein orangegelbes, leicht lösliches Pulver und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Orangegelb.

II. Farbstoff aus Aethylen-o-ditolyldiamin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

24,5 kg β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron werden in 200 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 25 kg concentrirter Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt. Man lässt die Diazoverbindung zufliessen zu einer abgekühlten Auflösung von 12 kg Aethylen-o-ditolyldiamin, gelöst in 12 kg concentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser. Schliesslich versetzt man die Lösung noch mit 5 kg Natriumacetat und erwärmt nach mehrstündigem Stehen auf 80 bis 90°. Die entstandene Farbsäure wird abfiltrirt und in der vorher beschriebenen Weise in das Natronsalz übergeführt. Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orange.

III. Farbstoff aus Aethylendiäthyldiphenyldiamin und p-Diazobenzolsulfosäure.

Der Farbstoff kann analog den oben beschriebenen dargestellt werden durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzolsulfosäure auf 1 Mol. salzsaures Aethylendiäthyldiphenyldiamin.

Die Combination kann jedoch auch in der Weise geschehen, dass man zunächst nur 1 Mol. der Diazoverbindung auf 1 Mol. des Amins einwirken lässt, den entstandenen Farbstoff in das Natronsalz überführt und auf die alkalische Lösung des letzteren ein weiteres Molecül der Diazoverbindung einwirken lässt. Bei Anwendung einer von der ersten verschiedenen Diazoverbindung gelingt es, gemischte Azofarbstoffe darzustellen.

Man verfährt hierbei zweckmässig wie folgt:

Die aus 13,8 kg sulfanilsaurem Natron bereitete Diazoverbindung wird zunächst zu einer Auflösung von 14 kg Aethylendiäthyldiamin in 25 kg concentrirter Salzsäure und 200 Liter Wasser hinzugefügt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt die entstandene Farbsäure ab, löst dieselbe in 500 Liter Wasser und 10 kg Soda und lässt zu der abgekühlten Lösung die Diazoverbindung aus 13,8 kg sulfanilsaurem Natron fliessen. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man, salzt den Farbstoff aus, presst und trocknet.

Dieser Farbstoff bildet ein orangegelbes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orangegelb.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination von 1 Mol. Aethylendiphenyldiamin mit 2 Mol. der Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, m-Amidobenzoësäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner.
2. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination von 1 Mol. Aethylen-o-ditolyldiamin mit je 2 Mol. der Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner.
3. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination von 1 Mol. Aethylendiäthyldiphenyldiamin mit 2 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure und je 1 Mol. Aethylendimethyl-o-ditolyldiamin mit 2 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure.

Nr. 47902. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenylharnstoff.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 13. Januar 1889.

Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 46737 durch Einwirkung von Phosgen auf Amidoazoverbindungen darstellbaren Disazofarbstoffe können auch erhalten werden durch Combination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffes (Ber. 10, 1297) mit den entsprechenden Phenolkörpern.

Z. B. lässt sich der durch Einwirkung von Phosgen auf Amidobenzolazosalicylsäure erhaltene gelbe Baumwollfarbstoff aus dem Diamidodiphenylharnstoff in nachstehender Weise darstellen:

Zu einer Mischung von 10 kg Diamidodiphenylharnstoff, 30 kg Salzsäure (20° B.), 100 kg Wasser und 200 kg Eis werden 7 kg Nitrit, in 30 kg Wasser gelöst, zugesetzt. Die Tetrazoverbindung scheidet sich zum Theil aus. Nach fünfstündigem Rühren lässt man das Gemenge in eine Lösung von 13 kg Salicylsäure in 100 kg Wasser und 25 kg Natronlauge (40° B.) unter Zusatz von 100 kg Eis einfliessen. Die Farbstoffbildung ist erst nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. Nach dieser Zeit wird der ausgeschiedene Farbstoff auf ein Filter gebracht, abgepresst und nochmals aus 200 Liter 10 procentiger Sodalösung umkrystallisirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben, Baumwolle ohne Beize färbenden Diazofarbstoffes, bestehend in der Combination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffes (1 Mol.) mit Salicylsäure (2 Mol.).

Nr. 48074. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 43740 dargestellten F-Naphtylaminmonosulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 22. September 1886.

Wie bereits in der Patentschrift Nr. 43740 erwähnt ist, sind diejenigen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazokörpern auf die F-Naphtylaminsulfosäure entstehen, von besonderer technischer Bedeutung.

Namentlich gilt dies von einem Farbstoff, der die Benennung Diaminroth 3 B erhalten hat und der aus Tetrazoditolyl und zwei Aequivalenten jener Säure entsteht.

Beispiel: 15,5 kg Tolidinsulfat werden in Wasser vertheilt und mit 7 kg Nitrit und 15 kg Salzsäure diazotirt und die Lösung zu einer mit 15 kg Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 25 kg F-naphtylaminsulfosaurem Natron in 500 Liter Wasser eingerührt. Nach einiger Zeit wird der braunrothe Niederschlag abfiltrirt.

Der Farbstoff färbt Baumwolle in alkalischem Bade schön blauroth, sowie Wolle in neutralem Bade völlig walkecht. Charakteristisch ist die Löslichkeit seiner Salze, von denen das Natronsalz schwer, das Magnesium- und Kalksalz in siedendem Wasser unlöslich sind. Die freie Farbstoffsäure ist unlöslich in Wasser.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes durch Combination von einem Aequivalent Tetrazoditolyl mit zwei Aequivalenten der nach Patent Nr. 43740 erhaltenen Naphtylaminsulfosäure F analog der durch Patentanspruch 3. des Patentes Nr. 28753 geschützten Combination von Tetrazodiphenyl mit gewissen Naphtylaminsulfosäuren.

Nr. 48357. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 44170. — Vom 21. November 1888.

In derselben Weise wie die Diazokörper aus den im Hauptpatent genannten Nitranilinen und Nitrotoluidinen giebt auch das diazotirte

o-Nitranilin gelbe Azofarbstoffe, deren wesentliche Eigenschaft darin besteht, dass sie auf metallische Beizen gehen.

Beispiel: 10 kg o-Nitranilin werden in 40 kg Salzsäure (20° B.) und 140 Liter Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 Thle. Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Menge Wasser, zugefügt.

Nach vollendeter Reaction lässt man diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calcinirter Soda in etwa 150 Liter Wasser fliessen. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff wird in Form einer Paste in den Handel gebracht.

An Stelle der Salicylsäure kann auch eine der drei isomeren o-Carbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen, ebenso α-Oxynaphtoësäure zur Verwendung kommen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle der im Anspruch 1. des Hauptpatentes Nr. 44170 genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindung aus o-Nitranilin verwendet.
2. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in Anspruch 2. des Hauptpatentes Nr. 44170 genannten o-Nitrodiazobenzolsulfosäure ein Salz des o-Nitrodiazobenzols verwendet oder dieses einwirken lässt auf eine der o-Oxycarbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen.

Nr. 48465. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung der nach Patent Nr. 47102 erhältlichen Sulfosäuren des geschwefelten Paratoluidins.

Dahl u. Co. in Barmen.

(Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Vom 21. August 1888.

Die schwer löslichen Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins, welche in der Patentschrift Nr. 47102 beschrieben worden sind, vermögen sich nach vorhergegangener Diazotirung mit Salicylsäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure und analogen Verbindungen auch ausserhalb der Faser zu Farbstoffen zu vereinigen, und zwar entstehen mit Salicylsäure intensiv gelb, mit β-Naphtol-α-monosulfosäure schön scharlachroth färbende, auf Baumwolle ohne vorheriges Beizen fixirbare Farbstoffe.

Zur Darstellung eines Baumwollgelb aus genannten Sulfosäuren und Salicylsäure verfährt man z. B. folgendermaassen:

10 kg des Natronsalzes der Thio-p-toluidinsulfosäure (Patent Nr. 47102) werden in 500 Liter Wasser gelöst, mit 30 kg concen-

trirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) versetzt und mit 3 kg Natriumnitrit in concentrirter Lösung diazotirt. Diese Mischung lässt man in eine Mischung von 5 kg Salicylsäure und 30 kg Soda (calcinirt), gelöst in 200 Liter Wasser, allmälig einfliessen. Der nach 12 Stunden gebildete Farbstoff wird, wie üblich, aufgearbeitet. Er bildet ein braunrothes Pulver, welches sich in Wasser mit brauner Farbe löst; die Lösung wird durch Säuren flockig hellgelb gefällt.

Die anderen erwähnten Farbstoffe erhält man, wenn man die angegebene Menge Salicylsäure durch 20 kg β-naphtol-α- oder β-naphtol-β-monosulfosaures Natron ersetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis rother substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass die Sulfosäure des geschwefelten p-Toluidins, welche in dem Patent Nr. 47102 beschrieben worden ist, diazotirt und mit Salicylsäure, β-Naphtol-α- oder β-Naphtol-β-monosulfosäure combinirt wird.

Nr. 48528. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).

Zusatz zum Patente Nr. 46252 vom 13. Januar 1888.

Vom 20. December 1888.

In dem Hauptpatente Nr. 46252 ist ein neues Verfahren zur Darstellung von gelben, orangerothen bis braunen Farbstoffen beschrieben, darin bestehend, dass man oxydable Substanzen auf p-Nitrotoluolsulfosäure und Alkalien in der Wärme einwirken lässt.

Im Hauptpatente ist eine Anzahl von oxydablen Körpern aufgezählt, welche bei Ausführung des obigen Verfahrens besonders geeignet erscheinen. In Folgendem werden noch einige solcher Substanzen genannt, welche, in das im Hauptpatente charakterisirte Verfahren substituirt, einen gleichen oder ähnlichen Effect wie die dort namhaft gemachten Substanzen hervorbringen: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, Amidophenol, Oxydiphenylamine und deren Homologen. Oxyphenylnaphtylamine, Kohlehydrate, z. B. Stärke, Dextrin, Zucker.

Beispiele:

1. 30 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 160 Liter Wasser, 60 kg Lauge von 40° B. und 15 kg Lävulinsäure bis zur beendeten Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird mit Kochsalz und Essigsäure abgeschieden. Er färbt orange.

2. 40 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 150 Liter Wasser, 50 kg Lauge von 40° B. und 20 kg xanthogensaurem Kali gekocht. Der Farbstoff wird wie im vorhergehenden Beispiel abgeschieden und färbt orange.

3. 50 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 150 Liter Wasser, 15 kg m-Oxydiphenylamin und 50 kg Lauge (40° B.) mehrere Stunden gekocht, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Man setzt alsdann 15 kg Salmiak zu, kocht auf, salzt aus, filtrirt und trocknet. Der Farbstoff färbt braun.

Statt m-Oxydiphenylamin lassen sich in ähnlicher Weise entsprechende Mengen p-Oxydiphenylamin, Oxyphenyltolylamin oder Oxyphenylnaphtylamin verwenden.

4. 25 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit 100 Liter Wasser, 5 kg Amidophenol und 25 kg Lauge von 40° B. längere Zeit gekocht. Der Farbstoff wird in üblicher Weise abgeschieden; er färbt braun.

5. 50 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron, 600 Liter Wasser, 50 kg Lauge von 40° B., 30 kg Dextrin werden längere Zeit unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers zusammen gekocht. Wenn die Farbintensität nicht mehr zunimmt, neutralisirt man mit Essigsäure, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der resultirende Farbstoff färbt gelborange.

Eben solche gelborange färbende Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Recept anstatt 30 kg Dextrin und 50 kg Lauge einmal 30 kg Fruchtzucker, 50 kg Lauge und zum anderen 50 kg Stärke und 60 kg Lauge zur Verwendung kommen.

Patentanspruch: Modification des im Hauptpatente charakterisirten Verfahrens zur Darstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orangeroth bis braun färben, darin bestehend, dass in diesem Verfahren die im Hauptpatente namhaft gemachten oxydabeln Substanzen durch die folgenden ersetzt werden: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, m-Amidophenol, p-Oxydiphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, α-Oxyphenylnaphtylamin, β-Oxyphenylnaphtylamin, Traubenzucker, Dextrin, Stärke.

Nr. 48709. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 24. März 1889.

Die o-Benzidinsulfosäure, welche bekanntlich durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung und Umlagerung der hierdurch zunächst entstehenden Hydrazobenzolsulfosäure erhalten wird, führt im Gegensatz zu der von Griess durch Sulfuriren von Benzidin erhaltenen m-Benzidindisulfosäure zu Tetrazofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade nicht färben (Patent Nr. 43100).

Diese Säure lässt sich nun mit Leichtigkeit in ein neues o-Derivat des Benzidins überführen, welches im Gegensatz zu der o-Benzidindisulfosäure direct ziehende Farbstoffe liefert.

Behandelt man nämlich die o-Benzidindisulfosäure mit kaustischen Alkalien (am besten im geschlossenen Gefässe) bei etwa 30 bis 40 Atmosphären, so lässt sich dieselbe in Diamidodiphenyloxyd überführen. Gleichzeitig entsteht neben diesem Körper, besonders wenn man bei niedrigerem Druck bezw. im offenen Gefässe arbeitet, noch ein anderes Product, welches als ein Zwischenproduct bei der Umwandlung der o-Benzidindisulfosäure in das Diamidodiphenylenoxyd zu betrachten ist.

Dasselbe ist in Natronlauge löslich, unlöslich in Soda, und geht beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Wasser in das Diamidodiphenylenoxyd über.

Darstellung des Diamidodiphenylenoxyds.

5 kg o-benzidindisulfosaures Natron werden in 46 kg Natronlauge (40 Proc.) eingetragen und im Autoclaven während 6 bis 8 Stunden auf 36 Atmosphären erhitzt.

In der erkalteten Schmelze hat sich das gebildete Diamidodiphenylenoxyd zum grössten Theil als Krystallkruste auf der Oberfläche abgeschieden und kann mechanisch entfernt werden.

Die zurückbleibende Schmelze selbst wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalische Reaction zeigt, und das sich hierbei noch abscheidende Diamidodiphenylenoxyd durch Filtration isolirt.

Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Diamidodiphenylenoxyd in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat das salzsaure Salz durch Kochsalz gefällt. Die Base selbst erhält man aus ihrem salzsauren Salz durch Neutralisiren mit kaustischem Alkali. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 150 bis 152°, ist leicht löslich in ätherischen Lösungsmitteln, bildet mit Salzsäure ein leicht lösliches, mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Salz.

Mit salpetriger Säure behandelt, liefert sie eine leicht lösliche, gelb gefärbte Tetrazoverbindung, welche in Verbindung mit Farbstoffcomponenten werthvolle, direct ziehende Farbstoffe liefert.

Mit β-Naphthionsäure erhält man so im Gegensatz zum Tetrazodiphenylchlorid, welches mit dieser Säure einen unlöslichen werthlosen Farbstoff giebt, einen leicht löslichen rothen Farbstoff von der Nuance des δ-Purpurins 5 B.

In diesem Verfahren wird von dem oben erwähnten Zwischenproducte sehr wenig erhalten. Dasselbe erhält man in grösseren Mengen, wenn man die betreffenden Substanzen in den oben angegebenen Mengenverhältnissen nur 2 bis 3 Stunden bei 20 Atmosphären auf

einander einwirken lässt, oder im offenen Gefässe bei höherer Temperatur und entsprechend längerer Einwirkungsdauer.

Es resultirt so eine unvollkommene Schmelze; beim Lösen derselben in Wasser und Abstumpfen der Natronlauge mit Salzsäure findet sich im Filtrat des abgeschiedenen Diamidodiphenylenoxyds neben unveränderter o-Benzidindisulfosäure das Zwischenproduct.

Säuert man das Filtrat an und neutralisirt mit Soda, so geht hierbei die o-Benzidindisulfosäure wieder in Lösung, während das Zwischenproduct ungelöst zurückbleibt. Dasselbe bildet mit Säuren leicht lösliche Salze, ist in Natronlauge löslich, unlöslich in Soda und bildet eine lösliche, gelbbraune Tetrazoverbindung, welche bei der Combination mit Aminen und Phenolen zu direct färbenden Farbstoffen führt.

Erhitzt man es für sich oder mit Hülfe eines Wasser entziehenden Mittels, so geht es unter Abspaltung von Wasser in Diamidodiphenylenoxyd über.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd, darin bestehend, dass man o-Benzidindisulfosäure mit kaustischem Alkali im offenen oder geschlossenen Gefässe bei 230 bis 300° erhitzt.

Nr. 48924. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct schwarz färbender Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 6. October 1888.

Lässt man die Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, auf α- und β-Naphtol und deren Mono- und Disulfosäuren einwirken, so erhält man Farbstoffe, welche Wolle blauschwarz färben (s. Patent Nr. 39029 und 40977). Werden jedoch an Stelle des oben erwähnten α- und β-Naphtols und deren Sulfosäuren die secundären Amine des α-Naphtylamins, wie Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin, gesetzt, so gelangt man zu schönen, Wolle tiefschwarz färbenden Farbstoffen, welche sich in jeder Hinsicht vor den aus Naphtolen dargestellten, sowohl durch ihre drei- bis viermal grössere Stärke, als auch besonders durch ihre grosse Waschechtheit (Walkechtheit) vortheilhaft auszeichnen.

Zur Darstellung dieser Art von Farbstoffen eignen sich besonders die Disulfosäuren der Amine, wie die des Anilins, Toluidins und β-Naphtylamins und des Farbstoffes α-Naphtylaminazobenzol.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen schwarz färbenden Azofarbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Die Diazoverbindung aus der Amidoazoverbindung wird ausgesalzen und in eine alkoholische Lösung von Phenyl- oder Tolyl-

α-naphtylamin eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wird gelinde erwärmt, die erhaltene Farbstoffsäure abfiltrirt und durch Auflösen in Alkali in den Farbstoff übergeführt, welcher durch Aussalzen isolirt wird.

23,3 kg Amidobenzoldisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und zu der Lösung derselben eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin hinzugefügt.

Der Amidoazokörper, welcher sich sofort bildet, ist ein sehr leicht löslicher Farbstoff. Um ihn in seine Diazoverbindung überzuführen, versetzt man die klare, tiefroth gefärbte Flüssigkeit mit einer Lösung von 10 kg Nitrit in 100 Liter Wasser. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Diazoverbindung in glänzenden Kryställchen ab, welche abfiltrirt und in eine alkoholische Lösung von 35 kg Phenyl-α-naphtylamin eingetragen werden. Nach 24stündigem Stehen wird schwach erwärmt und die gebildete Farbstoffsäure nach dem Abfiltriren durch Auflösen in Alkali in den Farbstoff übergeführt, welcher durch Aussalzen leicht isolirt werden kann. Dieser Farbstoff färbt Wolle sehr schön tiefschwarz.

Ein ähnlicher Farbstoff resultirt bei Ersatz des Phenyl-α-naphtylamins durch eine äquivalente Menge Tolyl-α-naphtylamin. Die p-Amidobenzoldisulfosäure kann zur Erzielung derselben Resultate durch die oben erwähnten Disulfosäuren des Anilins, Toluidins und β-Naphtylamins ersetzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Wolle direct schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoverbindungen der Amidoazoverbindungen, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindungen der Disulfosäuren des Anilins, Toluidins, β-Naphtylamins, sowie der durch weiteres Sulfuriren von Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure erhaltenen Amidonaphtalinazobenzoldisulfosäure erhalten werden, mit Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin vereinigt werden.

Nr. 49138. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 44954. — Vom 23. November 1888.

In dem Patent Nr. 44954 sind direct ziehende, gelb- bis rothbraun färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf die im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin" bekannten Farbstoffe erhalten werden.

Im Anspruch des Hauptpatentes ist speciell nur auf diejenigen Chrysoïdine Bezug genommen, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfanilsäure, α- und β-Naphtylaminsulfosäure auf m-Phenylendiamin entstehen.

Dieselben Resultate werden auch mit Hülfe der übrigen bekannten Chrysoïdine erhalten, und zwar sowohl mit denjenigen, welche mit den Homologen und Isomeren der oben genannten vier Diazoverbindungen und m-Phenylendiamin entstehen, als auch mit denjenigen, welche sich mit Diazoverbindungen und den dem m-Phenylendiamin homologen Toluylendiaminen bilden.

10 kg des aus Diazobenzolchlorid und m-Toluylendiamin entstandenen Chrysoïdins werden in Wasser gelöst und mit einer aus 9 kg Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenylchloridlösung versetzt.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich ein in Wasser unlöslicher rothbrauner Niederschlag ab, welcher, abfiltrirt und getrocknet, durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure wasserlöslich gemacht wird.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Patent Nr. 44954 geschützten Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf die dort speciell genannten Chrysoïdine hier die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Diamidostilbendisulfosäure auf die folgenden Chrysoïdine einwirken lässt;

Chrysoïdin aus:

Toluidin + m-Phenylendiamin,
Xylidin + m-Phenylendiamin,
Cumidin + m-Phenylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Cumidinsulfosäure + m-Phenylendiamin,
Amidophenoläther + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
Anilin + m-Toluylendiamin,
Toluidin + m-Toluylendiamin,
Xylidin + m-Toluylendiamin,
Cumidin + m-Toluylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Toluylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Cumidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Amidophenoläther + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin.

Nr. 49139. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweites Zusatzpatent zu Nr. 44954 vom 10. November 1887.
Vom 6. December 1888.

In dem Patent Nr. 44954 und dessen Zusatzpatent Nr. 49138 sind gelb- bis rothbraune, direct ziehende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von Tetrazoverbindungen der Paradiamine mit den im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin" bekannten Farbstoffen entstehen.

Die Tetrazoverbindungen lassen sich auch mit 1 Mol. Chrysoïdin zu sogenannten Zwischenproducten vereinigen, welche durch die eine noch freie Diazogruppe befähigt sind, sich mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu direct ziehenden Farbstoffen zu verbinden.

Dieses Verfahren, mit dessen Hülfe die verschiedensten Nuancen von gelbbraun bis rothbraun violett erzielt werden, kann jedoch vortheilhafter in der Weise umgeändert werden, dass man zunächst die Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren mit den Tetrazoverbindungen zu Zwischenproducten vereinigt und dieselben dann auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine" bekannten Farbstoffe einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen, gelb- bis rothbraunen und violetten, direct färbenden Azofarbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Die mit den Tetrazoverbindungen und 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproducte werden mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung eines Chrysoïdins versetzt und das durch Soda alkalisch gemachte Gemisch abgekocht.

Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Chrysoïdins wird angesäuert und die abgeschiedene Farbstoffsäure entweder abfiltrirt, dann in Alkali aufgelöst, ausgesalzen etc., oder nach dem Abfiltriren und Trocknen mit einer entsprechenden Menge Alkali vermengt.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenproducten herleiten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe und als zweiten Componenten kein Chrysoïdin, welches eine Sulfogruppe besitzt, enthalten, sind in Wasser unlöslich und können durch Sulfuriren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden.

Folgende Beispiele zeigen die genaue Darstellungsweise der neuen Azofarbstoffe:

I. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin.

a) Eine auf bekannte Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung von 10 kg Nitritgehalt wird in eine schwach essigsauer gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 Proc.) in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaction aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaction getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Chrysoïdin zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt.

In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden. Leichter lösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Beispiel ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin zur Verwendung gelangt. In diesem Falle verfährt man zur Darstellung der Farbstoffe in folgender Weise:

b) Das oben beschriebene Zwischenproduct von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg Chrysoïdin eingetragen, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration auf bekannte Weise durch Aussalzen erhalten.

Das Benzidin kann durch eine äquivalente Menge Tolidin oder Diamidodiphenoläther ersetzt werden.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure .	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure .	braun	braun	braunviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure . . .	braunroth	braun	violett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure . . .	braunroth	braun	violett

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. α-Naphthionsäure + 1 Mol. Chrysoïdin.

Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditolylchlorid wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphthionsäure eingetragen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenproduct zu

einer Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 Proc.) in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben, mit Soda alkalisch gemacht und aufgekocht.

Der so erhaltene lösliche Farbstoff wird heiss filtrirt, er scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Kryställchen ab.

In diesem Beispiel können in der verschiedensten Weise zur Erzielung gleicher Nuancen die einzelnen Componenten ersetzt werden: für Tolidin: Benzidin, Dianisidin und für α-Naphthionsäure die unten aufgeführten Amidosäuren.

Leichter lösliche Producte werden erhalten, wenn ein eine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin in obigem Beispiel zur Verwendung gelangt. In diesem Falle ist das Verfahren wie im Beispiel Ib.

Das gebildete Zwischenproduct wird in eine alkalische Lösung des Chrysoïdins eingetragen und nach dem Aufkochen, Filtriren etc. auf bekannte Weise durch Aussalzen isolirt.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphthionsäure	gelbroth	roth	braun
1 „ β-Naphthionsäure	gelbroth	roth	braun
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	gelbroth	roth	braunroth
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	gelbroth	roth	braunroth

Unlösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn bei Verwendung der oben angeführten Tetrazoverbindungen dieselben zur Darstellung von Zwischenproducten auf keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltende Amine und Phenole einwirken und dann zur Bildung des Farbstoffes mit einem keine Sulfogruppe enthaltenden Chrysoïdin combinirt werden. Diese in Wasser unlöslichen Producte können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Schwer lösliche Farbstoffe dagegen erhält man, wenn auf die oben genannten Zwischenproducte Sulfogruppe enthaltende Chrysoïdine zur Verwendung gelangen.

III. Farbstoff aus Dianisidin + 1 Mol. Naphtylamin + 1 Mol. Chrysoïdin.

In eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Diamidodiphenoläther wird eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen, das Gemisch zur schnelleren Bildung des Zwischenproductes durch Hinzugeben von essigsaurem Natron essigsauer gemacht und nach einstündigem Stehen in eine Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 Proc.) in 100 Liter Wasser gegeben. Es wird alkalisch gemacht

und aufgekocht. Durch Ansäuern und Abfiltriren erhält man den spritlöslichen Farbstoff, der nach sorgfältigem Trocknen auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird.

In diesem Beispiel kann der Diamidodiphenoläther durch Benzidin, Tolidin, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine und Phenole ersetzt werden.

Man erhält so folgende sulfurirte Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Tolidin + 1 Mol. Chrysoïdin	Dianisidin + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol. α-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	braun
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	braun
1 „ Phenol	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtol	braun	braun	braunviolett

Leicht lösliche, gelbbraune bis rothbraune und violette Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle der bis jetzt verwendeten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin die Sulfosäuren von Paradiaminen angewendet werden.

In diesem Falle führen auch diejenigen Zwischenproducte, welche mit Aminen und Phenolen, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, erhalten werden, direct zu löslichen Producten.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dasselbe, wie in den obigen Beispielen ausführlich beschrieben ist.

IV. Farbstoff aus Benzidinsulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin + 1 Mol. Chrysoïdin.

Zu der 10 kg Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden 10 kg einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenproduct in eine Lösung von 40 kg Chrysoïdinpaste (50 Proc.) in 100 Liter Wasser eingetragen.

Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Zur Erzielung desselben Effectes kann in diesem Beispiel die Tetrazoverbindung durch die von Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, des α-Naphtylamins durch eines der unten aufgeführten Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren ersetzt werden.

Man erhält so folgende Resultate:

		Benzidin-disulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin	Benzidin-sulfondisulfo-säure + 1 Mol. Chrysoïdin	Diamido-stilben-disulfosäure + 1 Mol. Chrysoïdin
1 Mol.	Sulfanilsäure	gelbbraun	braunroth	gelbroth
1 „	α-Naphtylamin	violett	braun	violett
1 „	β-Naphtylamin	rothbraun	braun	rothbraun
1 „	α-Naphthionsäure	roth	rothbraun	blauroth
1 „	β-Naphthionsäure	roth	rothbraun	gelbroth
1 „	α-Naphtylamindisulfosäure	gelbbraun	braun	braun
1 „	β-Naphtylamindisulfosäure	roth	braun	roth
1 „	Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „	Salicylsäure	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „	α-Naphtol	violett	violett	rothviolett
1 „	β-Naphtol	violett	violett	violett
1 „	α-Naphtolmonosulfosäure	rothviolett	violett	rothviolett
1 „	β-Naphtolmonosulfosäure	rothviolett	violett	rothviolett
1 „	α-Naphtoldisulfosäure	rothbraun	rothbraun	rothviolett
1 „	β-Naphtoldisulfosäure	braunroth	rothbraun	rothviolett

Patentansprüche:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin, darin bestehend, dass an Stelle der im Patent Nr. 44954 und dessen Zusatzpatent Nr. 49138 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, hier:

1. Die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, als: m-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure zu Zwischenproducten vereinigt und dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin" bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, soweit es die der Patente Nr. 39096, Nr. 40954, Nr. 41095, Nr. 43493 und Nr. 40575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.
2. Verfahren zur Ueberführung der im Anspruch 1. erwähnten spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Nr. 49174. Cl. 8. Verfahren, thierische Faser mit substantiven Baumwollfarbstoffen echt zu färben.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 24. Februar 1889.

Die im Handel befindlichen substantiven Baumwoll-Azofarbstoffe, welche sich von Paradiaminen ableiten, haben bisher für die Färberei animalischer Fasern, speciell der Wolle, noch wenig Bedeutung erlangt, weil sie auf derselben bis jetzt noch nicht genügend fest fixirt werden konnten.

Bei dem neuen Färbeverfahren wird dieser Uebelstand vermieden und diese Gruppe von Farbstoffen in jeder Hinsicht echt aufgefärbt.

Werden nämlich die auf Wolle oder Seide nach dem üblichen Färbeverfahren, d. h. im sauren Bade oder mit Kochsalz fixirten substantiven Baumwollfarbstoffe mit einer dem Farbstoff entsprechenden Menge eines Zinksalzes gekocht, so wird das Zink von dem Farbstoff unter Bildung eines äusserst beständigen, festen Farblackes aufgenommen.

Die Nuance der Farbstoffe geht bei dieser Operation nicht verloren, und es widersteht jetzt die so behandelte, gefärbte animalische Faser der Walke und kann mit kochendem Wasser behandelt werden, ohne auch nur im geringsten abzufärben (zu „bluten").

Patentanspruch: Verfahren zum Echtfärben thierischer Faser mit substantiven Baumwoll-Azofarbstoffen, welche sich von Paradiaminen ableiten, darin bestehend, dass die nach dem üblichen Verfahren mit solchen Farbstoffen gefärbte thierische Faser mit einem oder mehreren verschiedenen Zinksalzen gekocht wird.

Nr. 49363. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Disulfo- bezw. Dicarbonsäuren der Diamidoazobenzidine und Diamidoazotolylene.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 7. August 1887.

Verfährt man nach den Angaben der Patente Nr. 32958, 39906 bezw. 40954, so erhält man niemals die Körper von dem Typus:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_4\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_3(HSO_3)(NH_2) \\ | \\ C_6H_4\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_3(HSO_3)(NH_2), \end{matrix}$$

sondern immer nur die Zwischenverbindung:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_4\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_3(HSO_3)(NH_2) \\ | \\ C_6H_4\text{–}N{=}NCl, \end{matrix}$$

während das zweite Molecül Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen nicht in wässeriger Lösung gekuppelt werden kann.

Man kann mit Essigsäure, neutral oder alkalisch (mit Ammoniak oder anderen Alkalien), arbeiten, auch mit der Abwechselung, dass man zunächst in essigsaurem Ansatz das erste Molecül Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen kuppelt und danach den Ansatz mit Ammoniak alkalisch macht, immer bleibt dasselbe Resultat; auch nach tagelangem Stehenlassen ist nur die Zwischenverbindung (II.) entstanden, die unlöslich in Wasser ist und von dem in Lösung gebliebenen zweiten Molecül Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure abfiltrirt werden muss, um den Körper trocken zu gewinnen.

Da nun diese Zwischenverbindung nicht löslich in Wasser ist, eignet sie sich nicht als Farbstoff, dagegen zersetzt sich dieselbe beim Kochen mit Wasser und Alkalien unter Entbindung von Stickstoff aus der freien Diazogruppe in einen Körper des Typus:

III. $\begin{matrix} C_6H_4\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_3(HSO_3)(NH_2) \\ | \\ C_6H_4\text{–}HO, \end{matrix}$

welcher sich in Alkalien löst und schwach gelb färbt.

Nachdem dies klargestellt war, wurde versucht, die in Wasser nicht stattfindende Kuppelung des zweiten Molecüls Sulfo- (bezw. Carbon-) Säure des Anilins und dessen Homologen in spirituöser Lösung zu vollziehen, und gab dies ein besseres Resultat, insofern sich wenigstens ein Theil der Verbindung I. bildete.

Ein technisch befriedigendes Resultat wird jedoch erst erhalten, wenn man auch die erste Kuppelung, d. h. die Combination von Tetrazodiphenyl (u. dergl.) mit 1 Mol. einer Sulfo- bezw. Carbonsäure des Anilins oder dessen Homologen in spirituösem Ansatz vornimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Körper vom Typus I. unterscheiden sich von denjenigen, welche beim Arbeiten nach den Angaben der Patente Nr. 32958, 39096 und 40954 entstehen und der Formel II. und III. entsprechen, folgendermaassen:

1. Der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene Körper ist ein wasserlösliches, Baumwolle pikrinsäuretönig hochgelb färbendes Product, während der nach oben angezogenen Patenten erhaltene Körper in Wasser unlöslich ist und sich erst durch Zersetzung in einen schwach und unrein färbenden Körper beim Kochen verwandelt.

2. Der Körper, welcher beim Arbeiten nach oben angeführten Patenten entsteht, lässt sich sofort mit einem zweiten Molecül Naphthionsäure u. s. w. kuppeln, nicht aber mit einem zweiten Molecül einer Sulfo- oder Carbonsäure des Anilins und seiner Homologen, und giebt dann einen wohl charakterisirten Orange-Farbstoff.

Die Ausführung des Verfahrens erläutern nachstehende Beispiele:

I. Disulfosäuren der Diamidoazobenzidine.

10 kg Benzidinbase werden in 250 Liter Spiritus von 95 oder 70 Proc. gelöst, filtrirt und von aussen auf etwa 5° gekühlt. Dann werden 30 kg 31 proc. Salzsäure zugesetzt und abermals auf 5° gekühlt. Der entstandene Brei von salzsaurem Benzidin wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von 7,5 kg Nitrit (96 Proc.) diazotirt, wobei sich das Tetrazodiphenylchlorid abscheidet. Nach einhalbstündigem Stehen rührt man langsam eine gekühlte concentrirte Lösung von 10 kg sulfanilsaurem Natrium und 30 kg essigsaurem Natrium ein. Die Bildung des Zwischenproductes ist nach einstündigem Stehen beendet, und es erfolgt alsdann, wenn man Spiritus von 95 Proc. verwendet hat, der langsame Zusatz einer concentrirten Lösung von 10 kg sulfanilsaurem Natrium und 13 kg Soda. Bei Verwendung von 70 proc. Spiritus hat man dagegen das Zwischenproduct erst abzufiltriren und nochmals mit 200 bis 250 Liter Sprit von 70 Proc. anzurühren. Nach etwa dreistündigem Erwärmen auf 40 bis 50° ist die Einwirkung beendet, und es hat sich eine gelbbraune Lösung gebildet, aus welcher sich durch Zusatz von verdünntem Salzwasser der Farbstoff in gelbbraunen Flocken abscheidet, welche filtrirt, gepresst und getrocknet werden; der Farbstoff färbt Baumwolle im alkalischen Bade schön grüngelb.

Nach demselben Verfahren erhält man ähnliche Farbstoffe, welche mit steigendem Kohlenstoffgehalt eine röthere Nuance zeigen, wenn man statt des Benzidins äquivalente Mengen von Tolidin und statt der Sulfanilsäure äquivalente Mengen von m-Amidobenzolsulfosäure, o- und p-Toluidinsulfosäure und Xylidinsulfosäure verwendet.

II. Dicarbonsäuren der Diamidoazobenzidine.

10 kg Benzidin werden wie in Beispiel I. diazotirt, mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 9 kg salzsaurer p-Amidobenzoësäure versetzt und dann 30 kg essigsaures Natrium, gelöst in 50 bis 60 Liter Wasser, zugefügt. Nach einhalbstündigem Stehen ist die Bildung des Zwischenproductes beendet und man kuppelt von Neuem mit einer concentrirten Lösung von 9 kg salzsaurer p-Amidobenzoësäure unter allmäligem Zusatz von 20 kg Soda. Bei Verwendung von 70 proc. Sprit hat man die Zwischenverbindung ebenfalls wieder abzufiltriren und nochmals mit Sprit anzurühren.

Die Reaction vollendet sich bei einer Temperatur von 30 bis 40° in einigen Stunden. Man filtrirt ab, fällt das Filtrat mit verdünntem Salzwasser, während der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und ebenfalls ausgesalzen wird. o- und m-Amidobenzoësäure verhalten sich ganz ähnlich. Die so dargestellten Dicarbonsäuren färben Baumwolle im alkalischen Bade schön gelb und sind schwerer löslich als die entsprechenden Disulfosäuren.

Die in den Beispielen I. und II. gegebenen Verhältnisse können eventuell geändert werden. Die Stärke des Spiritus kann variiren, das essigsaure Natrium kann ganz oder theilweise durch Soda oder andere Alkalien ersetzt werden und die Kuppelung mit 1 und 2 Mol. Sulfo- oder Carbonsäure kann nach einander oder auf einmal erfolgen.

Patentanspruch: Die Kuppelung in Alkoholen von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 2 Mol.:

1. m- und p-Sulfanilsäure,
2. o-, m- und p- Amidobenzoësäure,
3. o- und p-Toluidin-m-sulfosäure,
4. der technischen Xylidinmonosulfosäure.

Nr. 49808. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung Wolle direct schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 48924. — Vom 13. November 1888.

Im Patent Nr. 48924 ist ein Verfahren zur Darstellung von Wolle tiefschwarz färbenden Azofarbstoffen beschrieben, welches sich unter Anderem auf die Verwendung der Disulfosäuren des β-Naphtylamins stützt.

Zur Erzielung desselben technischen Effectes, nämlich gut ziehende, schwarz färbende Azofarbstoffe zu erzeugen, lassen sich auch deren Isomeren, die Disulfosäuren des α-Naphtylamins, verwenden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe beruht vollständig auf demjenigen des Hauptpatentes.

Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) + α-Naphtylamin + p-Tolyl-α-naphtylamin.

45 kg α-Naphtylamindisulfosäure werden auf bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und dieselbe in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Der Amidoazokörper bildet sich sofort. Zur Ueberführung desselben in seine Diazoverbindung giebt man zu der tiefroth gefärbten klaren Lösung eine Lösung von 10 kg Nitrit in 100 Liter Wasser. Die sich bildende Diazoverbindung, welche sich nach mehrstündigem Stehen vollständig abscheidet, wird abfiltrirt und in eine alkalische Lösung von 35 kg p-Tolyl-α-naphtylamin eingetragen.

Nach 24stündigem Stehen wird schwach erwärmt, die gebildete Farbstoffsäure abfiltrirt und auf bekannte Weise in das Natronsalz übergeführt.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle schön tief blauschwarz.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Wolle direct schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend,

dass an Stelle der im Hauptpatent unter Anderem verwendeten Disulfosäuren des β-Naphtylamins die α-Naphtylamindisulfosäure von Dahl (Patent Nr. 41957) angewendet wird.

Nr. 49872. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtolhydrochinonsulfosäure.

Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Vom 30. Mai 1889.

Lässt man Diazoverbindungen in Gegenwart von Acetaten oder anderen zu diesem Zwecke gebräuchlichen Salzen auf die α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure (im Nachfolgenden kurz als β-Naphtohydrochinonsulfosäure bezeichnet) einwirken, so erfolgt in den meisten Fällen Einwirkung unter Bildung von Azofarbstoffen. Diese Beobachtung ist neu und steht im Widerspruch mit dem, was nach den herrschenden Anschauungen über die Bildung solcher Farbstoffe zu erwarten war. Die entstehenden Farbstoffe zeichnen sich dadurch vor den bisher bekannten Azofarbstoffen aus, dass zu ihrer Befestigung auch auf der thierischen Faser mit Vortheil Metallbeizen verwendet werden können. Namentlich auf mit Chromoxyd vorgebeizter Wolle werden auf diese Weise schöne und sehr echte violette bis blaue Töne erhalten.

Die nachstehenden Combinationen wurden bezüglich ihrer Bildung und Verwendung als vortheilhaft erkannt:

1. Durch Vereinigung der aus 173 Thln. Sulfanilsäure in bekannter Weise erhaltenen Diazobenzolsulfosäure mit 257 Thln. β-naphthohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalk wird ein Farbstoff erhalten, dessen rothe Lösung gechromte Wolle aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade in rothvioletten Tönen anfärbt.

2. Durch Vereinigung der aus 223 Thln. Piria'scher Naphthionsäure erhaltenen Diazonaphtalinsulfosäure mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade blaugrau bis tiefviolett färbt.

3. In gleicher Weise wird aus der schwer löslichen, durch directe Sulfurirung von β-Naphtylamin entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, von welcher 223 Thle. in die Diazoverbindung übergeführt und mit 257 Thln. β-Naphtohydrochinonsulfosäure in kalter, wässeriger Lösung unter Zusatz von essigsaurem Kalk combinirt werden, ein

Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade rein grau bis grauviolett färbt.

4. Aus 223 Thln. der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-sulfosäure wird durch Ueberführung derselben in die Diazoverbindung und Combination mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in kalter, wässeriger Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Kalk ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade schiefergrau bis blauviolett färbt.

5. Durch Verwendung von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure in genau gleicher Weise und gleichen Mengenverhältnissen wird ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade röthlichgrau bis violett färbt.

6. Durch Diazotirung von 303 Thln. der nach dem Patent Nr. 27349 erhaltenen Naphtylamindisulfosäure und Combination mit 257 Thln. β-naphtohydrochinonsulfosaurem Ammoniak in wässeriger, kalter Lösung unter Zusatz von Natriumacetat wird ein Farbstoff erhalten, dessen bläulichrothe, wässerige Lösung gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade rothgrau bis violett färbt.

7. Wird in vorstehender Vorschrift die Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346 durch die gleiche Menge der Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 41957 ersetzt, so entsteht ein Farbstoff, dessen bläulichrothe Lösung gechromte Wolle aus essigsaurem Bade graublau bis indigoblau färbt.

Patentansprüche:

1. Die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus Sulfanilsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
2. Die Herstellung eines Metallbeizen anfärbenden Azofarbstoffes aus Naphthionsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
3. Die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der schwer löslichen, durch directe Sulfurirung von β-Naphtylamin herstellbaren β-Naphtylamin-α-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
4. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
5. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
6. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.
7. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 41957 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

Nr. 49950. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen direct ziehenden Azofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 46804 vom 10. November 1887.
Vom 2. September 1888.

In den Patentschriften Nr. 46804, 47066 und 47067 sind gelbbis braunrothe, direct ziehende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen mit den im Handel unter dem Namen „Bismarckbraun" bekannten Farbstoffen entstehen.

Die Tetrazoverbindungen lassen sich auch mit 1 Mol. Bismarckbraun zu sogenannten Zwischenproducten vereinigen, welche durch die eine noch freie Diazogruppe befähigt sind, sich mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu direct ziehenden Farbstoffen zu verbinden.

Dieses Verfahren, mit dessen Hülfe die verschiedensten Nuancen von gelbbraun bis rothbraun und violett erzielt werden, kann jedoch vortheilhafter in der Weise umgeändert werden, dass man zunächst die Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren mit den Tetrazoverbindungen zu Zwischenproducten vereinigt und dieselben dann auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen gelb- bis rothbraunen und violetten, direct färbenden Azofarbstoffe ist folgendes:

Die mit den Tetrazoverbindungen und 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproducte werden mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung von Bismarckbraun versetzt und das durch Soda alkalisch gemachte Gemisch aufgekocht.

Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Bismarckbrauns wird angesäuert und die abgeschiedene Farbstoffsäure entweder abfiltrirt, dann in Alkali aufgelöst, ausgesalzen etc., oder nach dem Abfiltriren und Trocknen mit einer entsprechenden Menge Alkali vermengt.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenproducten herleiten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, sind in Wasser unlöslich und können durch Sulfiren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden.

Beispiele:

I. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun.

a) Eine auf bekannte Weise erhaltene Tetrazodiphenylchloridlösung, welche 10 kg Nitritgehalt entspricht, wird in eine schwach

essigsauer gehaltene Lösung von 16 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen, das nach kurzer Zeit gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste, in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben, und das Gemisch nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaction aufgekocht.

Um den gebildeten Farbstoff von dem überschüssigen, nicht in Reaction getretenen, durch das Kochen mit Soda ausgefällten Bismarckbraun zu trennen, wird filtrirt und der neue Farbstoff durch Aussalzen auf bekannte Weise isolirt.

In diesem Beispiel kann zur Erzielung ähnlicher Farbstoffe die α-Naphtolmonosulfosäure durch eines der unten aufgeführten Phenole ersetzt werden.

Leichter lösliche Farbstoffe dagegen werden erhalten, wenn an Stelle des Bismarckbrauns ein eine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun zur Verwendung gelangt. In diesem Falle verfährt man in folgender Weise:

b) Das oben beschriebene Zwischenproduct von Benzidin und α-Naphtolmonosulfosäure wird in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg Bismarckbraun eingetragen, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration auf bekannte Weise durch Aussalzen erhalten.

Das Benzidin kann durch eine äquivalente Menge Tolidin oder Diamidodiphenoläther ersetzt werden.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Tolidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure .	braun	braun	braunviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure .	braun	braun	braunviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure . . .	braunroth	braun	violett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure . . .	braunroth	braun	violett

II. Farbstoff aus Tolidin + 1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. Bismarckbraun.

Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditolylchlorid wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphthionsäure eingetragen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenproduct zu einer Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste, in 100 Liter Wasser gelöst, gegeben, mit Soda alkalisch gemacht und aufgekocht.

Die so erhaltene Lösung des Farbstoffes wird heiss filtrirt, beim Erkalten scheidet sich derselbe in glänzenden Kryställchen ab.

In diesem Beispiel können in der verschiedensten Weise zur Erzielung gleicher Nuancen die einzelnen Componenten ersetzt werden, nämlich Tolidin durch Benzidin, Dianisidin, andererseits α-Naphthionsäure durch die unten aufgeführten Amidosäuren.

Leichter lösliche Producte dagegen werden erhalten, wenn das Bismarckbraun durch ein eine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun ersetzt wird. In diesem Falle ist das Verfahren wie im Beispiel I b.

Das gebildete Zwischenproduct wird in eine alkalische Lösung des Bismarckbrauns eingetragen und nach dem Aufkochen, Filtriren etc. auf bekannte Weise durch Aussalzen isolirt.

Man gelangt so zu folgenden Farbstoffen:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Tolidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidodiphenoläther + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Sulfanilsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun
1 „ α-Naphthionsäure	ziegelroth	rothbraun	braun
1 „ β-Naphthionsäure	ziegelroth	rothbraun	braun
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	roth	braunroth	braunroth
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	roth	braunroth	braunroth

Unlösliche Farbstoffe werden erhalten, wenn bei Verwendung der oben angeführten Tetrazoverbindungen dieselben zur Darstellung von Zwischenproducten auf keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltende Amine und Phenole einwirken und sie dann zur Bildung der Farbstoffe mit einem keine Sulfogruppe enthaltenden Bismarckbraun combinirt werden. Diese in Wasser unlöslichen Producte können auf bekannte Weise durch Sulfiren wasserlöslich gemacht werden.

Schwer lösliche Farbstoffe erhält man, wenn auf die oben genannten Zwischenproducte für das Bismarckbraun die Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun zur Verwendung gelangt.

III. Sulfurirter Farbstoff aus Dianisidin + 1 Mol. Naphtylamin + 1 Mol. Bismarckbraun.

In eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Diamidodiphenoläther wird eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen, das Gemisch zur schnelleren Bildung des Zwischenproductes durch Hinzugeben von essigsaurem Natron essigsauer gemacht und nach einstündigem Stehen eine Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste in 100 Liter Wasser hinzugegeben. Es wird alkalisch gemacht und aufgekocht. Durch Ansäuern und Abfiltriren erhält man den spritlöslichen Farbstoff, der nach sorgfältigem Trocknen auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird.

In diesem Beispiel kann a) der Diamidodiphenoläther durch Benzidin, Tolidin, b) das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine und Phenole, und c) Bismarckbraun durch ein sulfirtes Bismarckbraun ersetzt werden.

Man erhält so folgende sulfurirte Farbstoffe:

	Benzidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Tolidin + 1 Mol. Bismarckbraun	Dianisidin + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. α-Naphtylamin	rothbraun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	braun	braun
1 „ Phenol	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	braun	braun	braun
1 „ β-Naphtol	braun	braun	braun

Leicht lösliche, gelb- bis rothbraune und violette Farbstoffe werden erhalten, wenn an Stelle der bis jetzt verwendeten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin Sulfosäuren von Paradiaminen angewendet werden.

In diesem Falle führen auch diejenigen Zwischenproducte, welche mit Aminen und Phenolen, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, erhalten werden, direct zu löslichen Producten.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dasselbe, wie in den obigen Beispielen ausführlich beschrieben ist.

IV. Farbstoff aus Benzidindisulfosäure + 1 Mol. α-Naphtylamin + 1 Mol. Bismarckbraun.

Zu der 10 kg Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden 10 kg einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenproduct in eine Lösung von 40 kg 50 proc. Bismarckbraunpaste in 100 Liter Wasser eingetragen.

Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Zur Erzielung desselben Effectes kann in diesem Beispiel die Tetrazoverbindung durch diejenige von Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, das α-Naphtylamin durch eines der unten aufgeführten Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren ersetzt werden.

Man erhält so folgende Resultate:

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

	Benzidindisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun	Benzidinsulfondisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun	Diamidostilbendisulfosäure + 1 Mol. Bismarckbraun
1 Mol. Sulfanilsäure	braun	braunroth	braun
1 „ α-Naphtylamin	violett	braunroth	violett
1 „ β-Naphtylamin	rothbraun	braun	rothbraun
1 „ α-Naphthionsäure	roth	rothbraun	blauroth
1 „ β-Naphthionsäure	roth	rothbraun	roth
1 „ α-Naphtylamindisulfosäure	braun	braun	braun
1 „ β-Naphtylamindisulfosäure	braun	braun	braun
1 „ Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth
1 „ Salicylsäure	gelbroth	orange	gelbbraun
1 „ α-Naphtol	violett	rothbraun	violett
1 „ β-Naphtol	violett	violett	violett
1 „ α-Naphtolmonosulfosäure	rothbraun	violett	rothviolett
1 „ β-Naphtolmonosulfosäure	rothbraun	violett	rothviolett
1 „ α-Naphtoldisulfosäure	rothviolett	violett	braunviolett
1 „ β-Naphtoldisulfosäure	rothviolett	braunroth	braunviolett

Patentansprüche:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraun und violett färbenden direct ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent Nr. 46804 und dessen I. und II. Zusatzpatenten Nr. 47066 und Nr. 47067 angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, Paraphenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe, hier:

1. Die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren: m-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure zu Zwischenproducten vereinigt und dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, soweit es die der Patente Nr. 39096, 40954, 41095, 43493 und 40575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.
2. Verfahren zur Ueberführung der im Anspruch 1. erwähnten spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Nr. 49979. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin.

Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Vom 3. Februar 1889.

Dieses Verfahren beruht auf der neuen und unerwarteten Beobachtung, dass das o-(α-β-)Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) dem sogenannten Griess'schen Gesetz nicht folgt, sondern, im Widerspruch mit demselben, mit Diazoverbindungen normal reagirend, Azofarbstoffe liefert.

Diese Farbstoffe sind orange, rothe oder braun gefärbte Substanzen, welche sich aber, zum Unterschiede von allen bisher bekannten Azofarbstoffen, mit den Metalloxyden der Eisengruppe, ganz besonders aber mit Chromoxyd und basischen Chromsalzen, zu rothen bis blauvioletten Lacken vereinigen, wodurch ihnen vollkommen neue Anwendungsgebiete in der Färberei und dem Zeugdruck gesichert werden, zumal da diese Lacke sich durch hervorragende Echtheit auszeichnen.

Die Fähigkeit, Metallbeizen anzufärben, kommt allen Azoderivaten des α-β-Dioxynaphtalins zu. Es hat sich indessen gezeigt, dass diejenigen, welche eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten, sich hauptsächlich zum Drucken und Färben auf Wolle eignen, während die nicht sulfurirten zur Anwendung auf Baumwolle geeigneter sind.

A. Baumwollfarbstoffe.

Diese können aus beliebigen Salzen von Diazoverbindungen hergestellt werden, indem man sie im Verhältniss gleicher Molecüle auf eine wässerige, mit Natriumacetat oder anderen schwach alkalisch wirkenden Salzen versetzte Lösung von α-β-Dioxynaphtalin einwirken lässt, wofür die nachstehenden Beispiele als typisch gelten können.

I. Die aus 93 Gewichtstheilen Anilin, 200 Thln. 37procentiger wässeriger Salzsäure und 69 Thln. Natriumnitrit in bekannter Weise bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid wird zu der kalt gehaltenen wässerigen Lösung von 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin und 150 Thln. krystallisirtem Natriumacetat hinzugefügt. Es scheidet sich der Farbstoff sofort als brauner Niederschlag ab. Derselbe ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem spärlich löslich. Er färbt Baumwolle unter Mitwirkung von Thonerdebeize röthlichviolett, mit Chrombeize tiefviolett.

II. In derselben Weise wird aus 140 Gew.-Thln. p-Nitranilin, 200 Thln. Salzsäure, 60 Thln. Natriumnitrit, 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin und 150 Thln. Natriumacetat ein Farbstoff als orangebrauner Niederschlag erhalten, welcher Baumwolle mit Hülfe von Thonerdebeize bläulichroth, mit Chrombeize bordeauxroth anfärbt.

In derselben Weise können aus anderen, nicht sulfurirten Diazoverbindungen, wie z. B. Diazophenolchlorid, den Diazonaphtalinchloriden, Tetrazodiphenylchlorid, Diazobenzolchlorid u. a. m. Farbstoffe erhalten werden, welchen allen die Verbindungsfähigkeit mit Metallbeizen gemeinsam ist. Alle diese Farbstoffe vereinigen sich mit Alkalibisulfiten zu lockeren Molecularverbindungen.

B. Wollfarbstoffe.

Lässt man die verschiedenen, von aromatischen Amidosulfosäuren sich ableitenden Diazoverbindungen auf α-β-Dioxynaphtalin einwirken, so erhält man wasserlösliche Azofarbstoffe, welche auf gebeizte Baumwolle schlecht ziehen, dagegen sich in hohem Grade zur Erzielung echter Färbungen auf Wolle eignen. Die nachstehend beschriebenen Darstellungsmethoden sind typische Beispiele.

I. Trägt man in die kalte wässerige Lösung von 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin und 150 Thln. Natriumacetat die wässerige Anschlämmung von 184 Thln. Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure bereitet) ein, so erhält man eine orangerothe Lösung, aus welcher der gebildete Farbstoff ausgesalzen werden kann. Derselbe färbt ungebeizte Wolle orange, dagegen Wolle, welche vorher in bekannter Weise mit Alaun angesotten wurde, aus siedendem Bade granatroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle aber tief rothviolett. Diese Färbungen sind walkecht.

II. In gleicher Weise wird aus 160 Thln. α-β-Dioxynaphtalin, 150 Thln. Natriumacetat und 234 Thln. β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure ein Farbstoff erhalten, dessen carminrothe wässerige Lösung aus siedendem, mit Essigsäure angesäuertem Bade ungebeizte Baumwolle braunroth, mit Alaun angesottene bordeauxroth, mit Chromsalzen angesottene Wolle tief röthlich indigoblau färbt. Auch diese Färbungen sind walkecht.

III. In gleicher Weise und unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse wird aus β-Diazonaphtalin-α-sulfosäure ein Farbstoff erhalten, welcher schimmernde, selbst in siedendem Wasser schwer lösliche Krystallblättchen bildet und am besten in Pastenform verwendet wird. Er färbt die Wollenfaser ähnlich dem im Beispiel II. beschriebenen.

IV. Ein ganz ähnlicher, aus siedendem Wasser in Form ziegelrother Kryställchen krystallisirender Farbstoff wird in gleicher Weise und unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse aus diazotirter Naphthionsäure erhalten.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung eines zum Färben und Bedrucken von Baumwolle unter Mitwirkung von Metallbeizen geeigneten Farbstoffes aus Diazobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.

2. Die Darstellung eines ähnlichen Farbstoffes aus Diazonitrobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.
3. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffes aus Diazobenzolsulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.
4. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehenden β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.
5. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der schwer löslichen, aus β-Naphtylamin durch directe Sulfurirung entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure gebildeten β-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.
6. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der Piria'schen Naphthionsäure erhaltenen α-Diazonaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

Nr. 50140. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 48709 vom 24. März 1889.

Vom 9. Mai 1889.

In der Patentschrift Nr. 48709 ist gezeigt worden, dass sich die o-Benzidindisulfosäure durch Verschmelzen mit kaustischen Alkalien in Diamidodiphenylenoxyd überführen lässt.

Auch die der o-Benzidindisulfosäure nächsthöhere Homologe, die o-Tolidindisulfosäure, welche man durch Umlagerung der durch alkalische Reduction von o-Nitrotoluol-m-sulfosäure zu erhaltenden Hydrazotoluolsulfosäure erhält, lässt sich mit kaustischem Alkali verschmelzen, und es wird in diesem Falle das Diamidoditoluylenoxyd gebildet.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Base ist das gleiche, wie es im Hauptpatent für das Diamidodiphenylenoxyd angegeben ist.

5 kg o-tolidindisulfosaures Natron werden in 46 kg 40 procentige Natronlauge eingetragen und im Autoclaven während 6 bis 8 Stunden erhitzt.

In der erkalteten Schmelze hat sich das gebildete Diamidoditoluylenoxyd als eine ölige Masse abgesetzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction neutralisirt und das ölig abgeschiedene Diamidoditoluylenoxyd abgehoben. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in sein schwefelsaures Salz übergeführt, welches sehr schwer löslich ist.

Die Base selbst konnte bisher nicht in fester Form erhalten werden; sie stellt eine zähe, syrupartige Masse dar, welche sich unzersetzt

destilliren lässt. Sie liefert eine gelblich gefärbte, lösliche Tetrazoverbindung.

Die sich von ihrer Tetrazoverbindung ableitenden, direct färbenden Farbstoffe sind gelber als die entsprechenden Diamidodiphenylenoxydfarbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidoditoluylenoxyd nach dem in dem Patente Nr. 48709 beschriebenen Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten o-Benzidindisulfosäure zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd hier die o-Tolidindisulfosäure mit kaustischem Alkali im offenen oder geschlossenen Gefäss bei 230 bis 300° erhitzt.

Nr. 50463. Cl. 8. Verfahren zum Färben mit Benzoazurin, Azoviolett und Heliotrop.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 17. Februar 1889.

Werden die in den Patentschriften Nr. 38802, 40247, 43204, 44650, 44775 und 47136 beschriebenen Farbstoffe, welche der Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Amine, Phenole und deren Sulfosäuren entstammen, mit Lösungen von Metallsalzen versetzt, so ergiebt sich eine auffallende Verschiedenheit unter den entstehenden Niederschlägen.

Während die Farbentöne der mit der Mehrzahl der Metallsalze erzeugten Niederschläge stumpf sind und sich von den Farbentönen der directen Farbstoffniederschläge nur wenig unterscheiden, erzeugen speciell Kupfersalze prachtvolle Farblacke, welche ausserordentlich widerstandsfähig gegen Seife sind und somit den Schlüssel dazu liefern, diese Farbstoffe, welche nach dem directen Färben die unangenehme Eigenschaft zeigen, beim Waschen mit Seife abzufärben („zu bluten"), widerstandsfähiger gegen Seife zu machen.

Kocht man z. B. einen Baumwollstrang, welcher mit Benzoazurin G des Handels (dem Farbstoff aus Tetrazodiphenoläther und α-Naphtol-α-monosulfosäure) gefärbt ist, einige Zeit mit einer schwachen Lösung von Kupfervitriol oder einem anderen Kupfersalz, so wird der Lösung das Kupfer entzogen, indem sich auf der Faser eine Kupferverbindung des Farbstoffs bildet, welche nicht nur der Seife besser als der ursprüngliche Farbstoff widersteht, sondern ausserdem eine mehr nach Grün hinneigende blaue Nuance zeigt und daher werthvoller ist.

In noch viel höherem Maasse wird dieses Resultat erzielt, wenn man den aus Tetrazodiphenoläther und der sogenannten Cleve'schen α-Naphtolmonosulfosäure dargestellten, im Handel unter dem Namen „Benzoazurin 3 G" bekannten Farbstoff, nachdem er auf der Faser fixirt ist, mit Kupfersalzlösungen kocht. Hierbei wird das Product

derartig vortheilhaft verändert, dass es kaum als Benzoazurin 3 G wieder zu erkennen ist, indem die blaue Nuance noch bedeutend mehr Grün aufweist.

In ähnlicher Weise wird das aus Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte, im Handel unter dem Namen „Azoviolett" bekannte röthlichviolett färbende Product durch Kochen mit Kupfersalzlösungen blau mit nur schwach violettem Schein, ohne beim nachherigen Seifen seine ursprüngliche Farbe (röthlichviolett) wieder anzunehmen.

So wird das aus Dianisidin und alkylirter β-Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte violettroth färbende Heliotrop violett, kurz, alle Producte der oben angeführten Patente verändern beim Kochen mit Kupfervitriol ihre Farbe, werden mehr blau und sind bedeutend widerstandsfähiger gegen Seifen.

Wendet man an Stelle von Kupfervitriol andere Metallsalze, z. B. Nickelsulfat oder Zinksulfat, an, so wird dadurch zwar auch die Widerstandsfähigkeit gegen Seife erhöht, die Nuance dagegen nicht verändert.

Dazu kommt ein weiterer, wesentlich neuer technischer Effect. Die so behandelten Farbstoffe, welche bisher vorschriftsmässig nur wenig lichtecht waren, erwiesen sich nach dieser Behandlung als absolut lichtecht und bilden jetzt, soweit sie von blauer Farbe sind, vortreffliche Ersatzmittel für Indigo, welche ihm nicht nur ebenbürtig, sondern sogar überlegen sind. Auch der oft zu Klagen Anlass gebende Uebelstand, dass diese violetten oder blauen Farbstoffe in der Wärme, beim Trocknen oder bei der Appretur roth werden, wird durch diese Behandlung gänzlich beseitigt.

Aehnlich wie die Ausfärbungen auf Baumwolle verhalten sich die mit den Farbstoffen der obigen Patente auf Wolle erzeugten Färbungen, indem auch diese durch Kochen mit Kupfervitriol mehr grün und mehr walkecht, durch Behandlung mit Nickelsulfat ausschliesslich mehr seifenecht werden.

Nach den bis jetzt angestellten Versuchen scheint dieses eigenthümliche und interessante Verhalten nur den Abkömmlingen der Diamidodiphenoläther und analogen Producte zuzukommen, da sowohl die Farbstoffe des Benzidins wie diejenigen des Tolidins, wenn man sie in der oben beschriebenen Weise behandelt, nicht werthvoller, sondern erheblich weniger brauchbar, nämlich meist stumpfer werden.

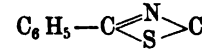
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mit den den Diamidodiphenoläthern entstammenden, in den Patentschriften Nr. 38802, 40247 und 43204 beschriebenen Farbstoffen Benzoazurin G, 3 G, Azoviolett und Heliotrop, darin bestehend, dass man die auf der Faser in bekannter Weise fixirten Farbstoffe mit Salzen von Kupfer, Nickel oder Zink behandelt bezw. kocht.

Nr. 50486. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung zweier Diamidobenzenylamidophenylmercaptane.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.

Vom 16. Juli 1889.

Nach A. W. Hofmann (Ber. 13, 1223) entsteht aus Benzenylamidophenylmercaptan



(Benzylamidothiophenol, Beilstein, Handbuch, 2. Aufl., 2, 752) durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein bei 188° schmelzendes, bei der Reduction ein krystallinisches Monoamidoderivat lieferndes Mononitroderivat. Unter geeigneten Bedingungen erhält man aus dem Benzenylamidophenylmercaptan ein Gemenge zweier isomerer Dinitroverbindungen, welche durch Reduction in die entsprechenden Diamidoverbindungen übergeführt werden können. Die so erhaltenen Basen gehen durch salpetrige Säure in Tetrazoverbindungen über, welche bei der Combination mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe liefern, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade anzufärben.

Zur Darstellung der Dinitroverbindungen lässt man auf 1 Mol. Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung 2 Mol. Salpetersäure einwirken. Man verfährt beispielsweise folgendermaassen:

1 Thl. Benzenylamidophenylmercaptan wird in 5 Thln. Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Zur Lösung lässt man allmälig 1,4 Thle. einer Salpeterschwefelsäure laufen, die 46 Proc. HNO_3 enthält. Die Nitrirung vollzieht sich unter bedeutender Wärmeentwickelung; man lässt die Temperatur zweckmässig nicht über 50 bis 60° C. steigen. Nach beendeter Nitrirung giesst man in kaltes Wasser, wodurch die Dinitroverbindungen in gelben Flocken abgeschieden werden, die nach dem Abfiltriren und Waschen direct weiter verarbeitet werden können.

Das so erhaltene Product besteht aus zwei isomeren Dinitroverbindungen; es ist schwer in Alkohol, leicht in Nitrobenzol löslich. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Rohproductes aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol erhält man gelbliche Nadeln, die bei 218 bis 220° schmelzen, und, da sie bei der Reduction zwei isomere Basen liefern, aus einer Molecularverbindung der beiden isomeren Dinitrobenzenylamidophenylmercaptane bestehen.

Die Ueberführung der Dinitroverbindungen in die entsprechenden Basen kann mit Hülfe der allgemein bekannten Reductionsmethoden bewirkt werden. Man kann beispielsweise wie folgt verfahren:

1 Thl. Dinitrobenzenylamidophenylmercaptan und 2,4 Thle. Zinn werden mit 6 bis 7 Thln. Salzsäure von 20° B. übergossen und bis

zur Auflösung der Dinitroverbindung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich dann die Zinnchlorürdoppelsalze der Chlorhydrate beider Basen in gelben, krystallinischen Massen ab. Man fällt aus der Lösung derselben die Basen nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Alkalien oder essigsaures Natron und erhält sie so in Gestalt krystallinischer Flocken, die ein Gemenge zweier isomerer Basen sind, die als Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L und Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S bezeichnet werden sollen.

Zur Trennung der beiden Isomeren kann man sich entweder der fractionirten Krystallisation aus Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln bedienen, in denen die Base S schwerer löslich ist als die Base L, oder besser den Umstand benutzen, dass das Oxalat der Base S von heisser, wässeriger Oxalsäurelösung nur spurenweise aufgenommen wird, während das Oxalat der Base L dadurch leicht und vollständig gelöst wird. Zur Ausführung dieser Trennung suspendirt man beispielsweise 1 Thl. des Basengemisches in 10 Thln. heissem Wasser, giebt eine Lösung von 2 Thln. Oxalsäure in 10 Thln. heissem Wasser hinzu und rührt unter Erwärmen einige Zeit durch. Man filtrirt alsdann und wäscht den Rückstand mit heisser verdünnter Oxalsäurelösung aus. Auf dem Filter bleibt das Oxalat der Base S, während das Oxalat der Base L im Filtrat enthalten ist. Durch Behandeln des Rückstandes bezw. der Lösung mit Alkalien erhält man die freien Basen.

Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S löst sich in Alkohol ziemlich schwer mit blauer Fluorescenz, und wird daraus in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 255 bis 256° erhalten. Seine Salze sind gelb gefärbt und meist gut krystallisirbar. Das Chlorhydrat bildet gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln; aus seiner wässerigen Lösung wird durch Oxalsäure die Base vollständig als Oxalat, durch Schwefelsäure als Sulfat gefällt, das auch in heissem Wasser ganz unlöslich ist.

Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L wird aus verdünntem Alkohol, in dem es ebenfalls mit blauer Fluorescenz löslich ist, in Nadeln erhalten, die bei 208° schmelzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die Base S. Seine gelb gefärbten Salze zeigen namentlich in sauren Flüssigkeiten im Allgemeinen ebenfalls grössere Löslichkeit als die der isomeren Base. Schwefelsäure und oxalsaures Ammoniak, aber nicht freie Oxalsäure fällen die wässerige Lösung des Chlorhydrats unter Bildung des Sulfats bezw. Oxalats. Die aus der Base L erhaltenen Azofarbstoffe sind erheblich gelbstichiger als die aus der Base S dargestellten.

Patentanspruch:

1. Darstellung eines Gemisches zweier isomerer Diamidobenzenylamidophenylmercaptane durch Behandeln von 1 Mol. Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung mit 2 Mol. Sal-

petersäure und Reduction der hierdurch entstehenden Dinitroverbindungen.

2. Trennung der isomeren Diamidobenzenylamidophenylmercaptane durch Behandeln des nach Patentanspruch 1. erhaltenen Basengemenges mit überschüssiger wässeriger Oxalsäurelösung.

Nr. 50525. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines geschwefelten Paratoluidins.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 9. Mai 1888.

Zur Herstellung der geschwefelten Base verfährt man am besten in folgender Weise:

10 kg Paratoluidin werden geschmolzen und in dieselben 6 bis 7 kg Schwefel eingetragen; die so erhaltene Schmelze erhitzt man darauf in einem Oelbade auf 200 bis 220°. Es beginnt eine stürmische Schwefelwasserstoffentwickelung. Man steigert die Temperatur bis zu 250° und erhitzt so lange, bis mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar ist. Es bildet sich eine tief braungelb gefärbte Schmelze, welche, auf Bleche gegossen und pulverisirt, jenes geschwefelte Product darstellt, das bei der Sulfurirung Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze ungebeizte Baumwolle gelb färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen geschwefelten Base des Thioparatoluidins durch Einwirkung von 4 Atomen oder mehr Schwefel auf 2 Mol. Paratoluidin bei 180° C. übersteigender Temperatur.

Nr. 50783. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodibenzylbenzidin und Diamidodibenzyltolidin.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 26. April 1889.

Während die nitrobenzylirten Basen, z. B. Nitrobenzylanilin etc., sich nicht reduciren lassen ohne sich zu spalten (s. Strakosch, Ber. 6, 1056), lassen sich das aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin oder Tolidin darstellbare Dinitrodibenzylbenzidin oder -tolidin mittelst Zinn und Salzsäure in die entsprechenden diamidobenzylirten Basen überführen.

Das so entstehende Diamidodibenzylbenzidin bildet ein weisses oder schwach bräunlich gefärbtes Pulver, das bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Chlorhydrat löst sich leicht in

Wasser; Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat bringen in dieser Lösung keinen Niederschlag hervor. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base leicht löslich und unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Benzidin.

Ganz ähnlich verhält sich auch das Diamidodibenzyltolidin. Beide Basen lassen sich durch salpetrige Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche mit Aminen, Phenolen, Naphtolen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe liefern.

Technisch verwerthbare Farbstoffe wurden erzielt durch Combination von Tetrazodibenzylbenzidin und Tetrazodibenzyltolidin mit Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure und einem Gemenge von α- und β-Naphtylaminsulfosäure, und zwar färben die Combinationen mit α-Naphtylaminsulfosäure blauroth, die mit β-Naphtylamin-β-sulfosäure orange bezw. gelbroth und die mit einem Gemisch von α- und β-Naphtylaminsulfosäure scharlach.

Beispiel: 39,4 kg Diamidodibenzylbenzidin oder die entsprechende Menge eines Salzes desselben werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und die Diazoverbindung langsam zu einer Lösung von 48,8 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron zugegeben. Nach achttägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Farbstoffbildung vollendet und wird nunmehr der Ansatz mit Soda neutralisirt, gepresst und getrocknet.

Einen gemischten Farbstoff erhält man nach folgender Vorschrift: 42,2 kg Diamidodibenzyltolidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und dann langsam einer Lösung von 24,4 kg naphthionsaurem Natron zugesetzt. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist (nach ca. $^1/_2$ bis 1 Stunde), setzt man eine Lösung von 24,4 kg β-naphtylamin-β-sulfosaurem Natron zu und lässt 8 Tage unter häufigem Umrühren stehen. Alsdann macht man den Ansatz wie gewöhnlich fertig.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodibenzylbenzidin oder Tetrazodibenzyltolidin mit Naphthionsäure und β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder einem Gemenge dieser beiden Säuren.

Nr. 50852. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Zusatz zum Patent Nr. 46737 vom 31. August 1888.

Vom 20. August 1889.

5 Thle. Acetyl-p-phenylendiamin werden, wie im Hauptpatent angegeben, auf die in der Patentschrift Nr. 42011 beschriebene Weise

diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird in eine Lösung von 10,3 Thln. naphthionsaurem Natron und 12 Thln. calcinirter Soda in 120 Liter Wasser und 30 kg Eis eingetragen. Der nach 12stündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene Azokörper wird filtrirt und abgepresst.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe trägt man das Product in eine Mischung von 20 kg Natronlauge (40° B.) und 50 Liter Wasser und kocht das Ganze ca. 7 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers.

Der Farbstoff (p-Amidobenzolazonaphthionsäure), welcher beim Erkalten auskrystallisirt, wird filtrirt, abgepresst, dann in 150 Liter Wasser unter Zusatz von 200 kg Eis vertheilt und auf die im Hauptpatent beschriebene Weise mit Phosgen behandelt, bis saure Reaction eintritt. Das sich vollständig abscheidende Product wird nach dem Filtriren und Abpressen mit der zur Salzbildung nöthigen Menge calcinirter Soda gemischt und auf dem Wasserbade getrocknet. Man erhält so ein braunes, bronzeglänzendes Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade fleischfarben bis orangebraun färbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle orangebraun färbenden Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Hauptpatentes, Patentanspruch 1., die darin genannten Amidoazoverbindungen durch die p-Amidobenzolazonaphthionsäure ersetzt, und 2 Mol. der letzteren mittelst 1 Mol. Phosgen zu einem Azoderivat des symmetrischen Diphenylharnstoffes combinirt werden.

Nr. 50907. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 39029 vom 3. Juli 1885.

Vom 13. December 1888.

In den Patentschriften Nr. 39029 und 40977 sind Verfahren beschrieben, nach welchen Wolle schwarzfärbende Azokörper vom allgemeinen Typus

$$\underset{}{R'—N=N—}\underset{(\alpha_1)}{C_{10}H_8}\underset{}{—N=N—R''}\quad\quad(\alpha_2)$$

erhalten werden. Von Einfluss auf die Natur der resultirenden Farbstoffe ist die Wahl der Radicale R' und R''. Für R' war die hervorragende technische Wirkung der Amidopolysulfosäuren nachgewiesen. Für R'' kamen zunächst die Naphtole in Betracht; für diese Componenten sind jetzt einige neue Ersatzmittel gefunden worden.

I.

Statt der im Hauptpatent erwähnten β-Naphtylamindisulfosäuren lässt sich auch die β-Naphtylamin-δ-disulfosäure (aus der β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 44079) in gleicher Weise verwenden. Der resultirende Farbstoff gleicht dem Naphtolschwarz B.

Statt der im Hauptpatent erwähnten α-Naphtylaminsulfosäuren, welche durch Reduction aus Nitronaphtalindisulfosäuren erhalten werden (Patent Nr. 27346), lassen sich die analogen Disulfosäuren des Patentes Nr. 45776 bezw. 40571 verwenden. Es liefern dieselben tief blauschwarze, gut lösliche Producte.

Das Verfahren bleibt in diesen Fällen das in Beispiel I. des Hauptpatentes beschriebene.

II.

Als besonders geeignet zur Erzielung schwarzer Farbstoffe haben sich die β-Naphtol-δ-disulfosäure des Patentes Nr. 44079, die Naphtoldisulfosäuren des Patentes Nr. 38281, die α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571, sowie diejenige des Patentes Nr. 45776 erwiesen. Erstere liefert ein grünliches Schwarz, die anderen blauviolette Töne.

Durch ihre Verwendung wird an dem Verfahren des Beispiels I. des Hauptpatentes nichts geändert.

III.

Die Naphtole lassen sich ferner durch die Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren ersetzen. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind durchschnittlich waschechter als die entsprechenden Naphtolfarben.

Beispiel: Die Tetrazoverbindung aus 32 kg Diazonaphtalindisulfosäure, 14,3 kg α-Naphtylamin und 7 kg Nitrit wird zu einer alkalischen Lösung von 16 kg ($\beta_1\beta_4$)-Dioxynaphtalin (S. P. 186°) gebracht.

Der Farbstoff entsteht sofort. Er wird mit Kochsalz gefällt. Er zeichnet sich durch Intensität aus.

IV.

Die Eigenschaft derartig zusammengesetzter Tetrazoderivate, Farbstoffe zu liefern, welche schwarz färben, lässt sich auch in der Weise verwerthen, dass man dieselben mit Aminen statt mit Phenolen combinirt. An dem Verfahren selbst wird dadurch nichts Wesentliches geändert. Die betreffenden Farbstoffe aus den Naphtylaminen zeigen durchschnittlich röthere Nuancen als die Naphtolfarben, besitzen jedoch vor denselben den Vorzug grösserer Alkalibeständigkeit, so die bemerkenswerthe Eigenschaft, die Baumwolle im sauren Bade zu färben. Man geht auch in diesem Falle zweckmässig von den Amidopolysulfosäuren aus.

Beispiel: Die Tetrazoverbindung aus 41 kg α-Diazonaphtalintrisulfosäure, 14,3 kg α-Naphtylamin und 7 kg Nitrit wird in eine Lösung

von 18 kg α-Naphtylaminchlorhydrat eingetragen. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Farbstoffsäure ab. Man löst dieselbe in Soda und fällt mit Kochsalz. Der Farbstoff färbt ein trübes und tiefes Schwarz. Der entsprechende Farbstoff aus β-Naphtylamin ist von etwas reinerer Nuance.

Ersetzt man die Diazonaphtalintrisulfosäure durch die entsprechende Menge Disulfosäure, so werden Farbstoffe von gleichem Farbenton, nur von geringerer Löslichkeit erhalten.

Patentanspruch: In dem Verfahren des Patentes Nr. 39029 der Ersatz:

a) der dort bezeichneten Naphtylaminsulfosäuren durch die β-Naphtylamin-δ-disulfosäure und die in den Patenten Nr. 40571 und 45776 beschriebenen α-Naphtylaminsulfosäuren, indem diese Säuren diazotirt, mit α-Naphtylamin verbunden, wieder diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure (R) verbunden werden;

b) der dort bezeichneten Naphtolsulfosäuren durch die β-Naphtol-δ-disulfosäure, die α-Naphtoldisulfosäuren der Patente Nr. 40571 und 45776, die Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 33281 durch ($\beta_1\beta_4$)-Dioxynaphtalin, durch α- und durch β-Naphtylamin, indem diese Körper mit den Tetrazoverbindungen combinirt werden, welche sich aus den Vereinigungsproducten von Diazonaphtalindi- und -trisulfosäure mit α-Naphtylamin herleiten.

Nr. 50983. Cl. 22. Neuerung in dem durch die Patente Nr. 31658, 32958, 44797 und 44906 geschützten Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother und brauner, die Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 27. November 1888.

In den Patenten Nr. 31658, 32958 und 44906 sind gelbe, direct färbende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazoditolylchlorid und Tetrazodixylylchlorid auf 2 Mol. Amidobenzolsulfosäuren, Salicylsäure und Oxytoluylsäuren entstehen. Andererseits sind gelbe bis gelbrothe, direct färbende Farbstoffe durch das Patent Nr. 44797 bekannt geworden, welche sich bei der Einwirkung oben genannter Tetrazoverbindungen zunächst auf 1 Mol. Salicylsäure zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Mol. irgend eines Amins, Phenols und deren Sulfosäuren und Carbonsäuren bilden.

Setzt man an die Stelle der in obigen Patenten verwendeten Tetrazoverbindungen diejenige des Diamidophenyltolyls, so erhält man in gleicher Weise gelb- bis orangerothe Farbstoffe, welche technisch

brauchbare Producte darstellen und sich im Wesentlichen nur wenig in Folge ihrer chemischen Constitution von den nach obigen Patenten zu erhaltenden Farbstoffen unterscheiden.

Das Diamidophenyltolyl erhält man, wie die Firma Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel gefunden hat, durch Condensation von Nitrobenzol und o-Toluidin mit starker Natronlauge, Reduction des zunächst gebildeten Azoxykörpers und Umlagerung der entstandenen Hydrazoverbindung, welche bei 101 bis 102° schmilzt, in das neue Paradiamin.

Die so erhaltene Base bildet ein leicht lösliches salzsaures Salz.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe ist dasselbe wie dasjenige, welches für die analogen Producte in den verschiedenen oben aufgezählten Patenten angegeben worden ist. Man erhält so durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des Diamidophenyltolyls auf 2 Mol. Salicylsäure nach den in den Patenten Nr. 31658, 32958 und 44906 angegebenen Verfahren einen gelben Farbstoff, mit Cresolcarbonsäure (m-Oxytoluylsäure) ein röthliches Gelb und mit Amidobenzolsulfosäure ein grünliches Gelb, mit o-Toluidinsulfosäure und m-Xylidino-sulfosäure ein Gelb.

Zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe eignet sich die neue Base in der gleichen Weise, wie früher in dem Patent Nr. 44797 für die Tetrazoverbindungen des Benzidins und Tolidins angegeben worden ist.

Man erhält bei Einhaltung derselben Versuchsbedingungen, bei Ersatz der dort angewendeten Tetrazoverbindungen durch eine äquivalente Menge derjenigen des Diamidophenyltolyls unter Benutzung von Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure, m-Sulfanilsäure als erster Componenten und eines der unten aufgeführten Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren als zweiter Componenten folgende Resultate:

	Salicylsäure	Oxytoluylsäure	Sulfanilsäure
m-Phenylendiamin (sulf.)	gelblichorange	gelblichorange	orange
m-Toluylendiamin (sulf.)	gelblichorange	gelblichorange	orange
m-Sulfanilsäure	gelblichorange	gelblichorange	orange
m-Phenylendiaminsulfosäure	gelblichorange	röthlichorange	orange
m-Toluylendiaminsulfosäure	gelblichorange	röthlichorange	orange
Diphenylaminsulfosäure .	gelblichorange	röthlichorange	orange
α-Naphtylamin (sulf.) . .	gelblichbraun	gelblichbraun	gelblichbraun
β-Naphtylamin (sulf.) . .	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria und Cleve)	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure (F-Säure) . .	braun	rothbraun	braun

	Salicylsäure	Oxytoluylsäure	Sulfanilsäure
α-Naphtylamindisulfosäure S	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
β-Naphtylamindisulfosäure R	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
Phenol	gelb	gelb	gelb
Resorcin	gelblichroth	gelblichroth (orange)	gelblichroth (orange)
Orcin	gelblichroth	gelblichroth (orange)	gelblichroth (orange)
Salicylsäure	gelb	gelb	gelb
m-Oxytoluylsäure	gelblichroth	gelblichroth (orange)	gelblichroth (orange)
α-Naphtol (sulf.)	röthlichbraun	braun	braun
β-Naphtol (sulf.)	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
α-Naphtol-α-monosulfosäure (Cleve)	braun	braun	braun
β-Naphtol-α-monosulfosäure	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
β-Naphtol-β-monosulfosäure	braun	braun	braun
β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F-Säure)	braun	braun	braun
α-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 45776)	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun
β-Naphtoldisulfosäure R	röthlichbraun	röthlichbraun	röthlichbraun

Patentanspruch: Neuerung in dem durch die Patente Nr. 31658, 32958, 44797 und 44906 geschützten Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother und brauner, direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl diejenige von Diamidophenyltolyl einwirken lässt:

1. auf 2 Mol. m-Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, m-Xylidin-o-sulfosäure, Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure;

2. auf 1. Mol. m-Sulfanilsäure, Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf eines der folgenden Amine bezw. Phenole:

m-Phenylendiamin,
m-Toluylendiamin,
m-Sulfanilsäure,
m-Phenylendiaminsulfosäure,
m-Toluylendiaminsulfosäure,
Diphenylaminsulfosäure,
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria und Cleve),
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure,
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure S,
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Orcin,
Salicylsäure,

m-Oxytoluylsäure,
α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtol-α-monosulfosäure (Cleve),
β-Naphtol-α-monosulfosäure,
β-Naphtol-β-monosulfosäure,
β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 51172. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-o-amidothiophenol.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 18. August 1889.

Das bisher nur nach ziemlich umständlichem Verfahren herzustellende Benzenyl-o-amidothiophenol (Beilstein, 2. Aufl., 2, 752) lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten:

150 Thle. trockenes Benzylidenanilin (gewonnen aus molecularen Mengen von Benzaldehyd und Anilin) werden mit 52,5 Thln. Schwefel vorsichtig bis zum Beginn der Reaction über freiem Feuer erhitzt. Ist die Reaction beendet, so wird das Ganze der Destillation unterworfen, wobei Benzenyl-o-amidothiophenol als schnell erstarrendes Oel übergeht, während schwarze Schmieren zurückbleiben.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Auflösen in starker Schwefelsäure und Wiederausfällen durch Wasser erhält man die Verbindung direct rein in Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5—N{=}CH—C_6H_5 + S_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}S\\N\end{matrix}{>}C—C_6H_5 + H_2S.$$

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-o-amidothiophenol, darin bestehend, dass man 1 Mol. trockenes Benzylidenanilin mit zwei oder mehr Atomen Schwefel bis zum Beginn der Schwefelwasserstoffreaction erhitzt und nach Beendigung der Reaction das erhaltene Reactionsproduct der Destillation unterwirft.

Nr. 51331. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin.

Clayton Aniline Company, Limited in Clayton bei Manchester.

Vom 10. Juli 1889.

Die Combination aus diazotirtem Primulin und β-Naphtol, sowie die Salze derselben mit den fixen Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser schwer löslich und daher für die Färberei nicht geeignet. Dem Ammoniaksalz kommen nun ganz vorzügliche Eigenschaften zu,

indem dasselbe sich leicht in Wasser löst und zum Färben und Drucken geeignet ist.

Das Primulin besteht bekanntlich aus einem Gemisch der sulfosauren Salze des Dehydrothiotoluidins und der sogenannten Primulinbase, welche Basen durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin entstehen.

Die Azofarbstoffe aus jeder von diesen diazotirten Sulfosäuren mit β-Naphtol sind, wie auch die Kali- und Natronsalze, in Wasser unlöslich. Durch Darstellung der Ammoniaksalze konnten diese Farbstoffe wasserlöslich gemacht werden.

Der Farbstoff aus Dehydrothiotoluidin hat ganz besonders werthvolle Eigenschaften. Wolle und Seide zieht denselben im neutralen oder schwach angesäuerten Bade, und die damit erzielten Färbungen sind sehr rein und beständig gegen Licht und Seife; auch zum Drucken eignet sich der Farbstoff, indem sich beim darauf folgenden Dämpfen das Ammoniak abspaltet und der Farbstoff sich auf der Faser fixirt. Dieselben Eigenschaften kommen, wenngleich nicht in so hohem Maasse, dem Farbstoff aus der Primulinbase zu.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus Primulin lässt man eine Lösung von 100 kg Primulin und 10 kg Natriumnitrit in 3000 Liter Wasser allmälig zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 130 kg Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in 1000 Liter Wasser fliessen und fügt nach beendeter Diazotirung die erhaltene Mischung zu einer Lösung von 21 kg β-Naphtol und 125 kg Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht in 500 Liter Wasser. Nach 12stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure mit 90 kg Salzsäure ausgeschieden, filtrirt und gewaschen.

Der in Form einer etwa 10procentigen Paste erhaltene Farbstoff wird mit so viel einer Ammoniakflüssigkeit verrieben, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, oder man verwendet bei der Combination statt der Auflösung von Naphtol in Natronlauge eine solche in der entsprechenden Menge Ammoniak und gewinnt den Farbstoff aus der erhaltenen Lösung durch Aussalzen mit Kochsalz. Auch kann man in geeigneter Weise aus einem geeigneten Salz der Farbstoffsäure, z. B. aus dem Kalksalz, durch doppelte Umsetzung mit einem Ammoniaksalz, z. B. Ammoniumcarbonat, das Ammoniaksalz bereiten.

Was hier bei der Verarbeitung des Primulins gesagt ist, gilt in der gleichen Weise bei der Anwendung der Sulfosäuren des Dehydrothiotoluidins und der sogenannten Primulinbase; nur müssen die Mengenverhältnisse obiger Reagentien nach Bedarf geändert werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Löslichmachung derjenigen Farbstoffe, welche bei der Combination der diazotirten Sulfosäuren,

1. des Dehydrothiotoluidins,
2. der sogenannten Primulinbase und
3. des Gemisches der beiden

mit β-Naphtol entstehen, darin bestehend, dass dieselben in Ammoniaksalze übergeführt werden.

Nr. 51361. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen und violett färbenden direct ziehenden Azofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. November 1888.

In den Patenten Nr. 44954, 49138, 46804, 47066, 47067 und 49950 sind gelb- bis braunrothe und violette, direct färbende Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen auf die im Handel unter dem Namen „Chrysoïdin“ und „Bismarckbraun“ bekannten Farbstoffe entstehen.

Von den Tetrazoverbindungen leitet sich ausserdem eine Reihe sogenannter gemischter, sämmtlich Bismarckbraun bezw. Chrysoïdin enthaltender Farbstoffe ab. Dieselben werden erhalten, wenn man nach dem im Patent Nr. 49950 angegebenen Verfahren die oben genannten Farbstoffe (Chrysoïdin und Bismarckbraun) zu 1 Mol. auf 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes einwirken lässt und dann diese Zwischenproducte mit irgend einem Amin oder Phenol combinirt oder erst die Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. eines Amins, Phenols und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu einem Zwischenproduct vereinigt und dann dieselben auf 1 Mol. Chrysoïdin oder Bismarckbraun einwirken lässt.

Die in den oben genannten Patenten aufgezählten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren lassen sich nun zur Erzeugung ähnlicher Farbstoffe durch diejenige der von der Firma Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel dargestellten neuen Base des Diamidophenyltolyls (s. Patentschrift Nr. 50983) ersetzen.

Diese neuen Farbstoffe stellen gelb- bis rothbraun und violett färbende, direct ziehende Farbstoffe dar, welche in ihren Nuancen den analogen und homologen Abkömmlingen des Benzidins sehr nahe stehen.

Die Farbstoffe der Tetrazoverbindung der neuen Base mit 2 Mol. eines Chrysoïdins oder Bismarckbrauns, welche keine Sulfosäure enthalten, sind analog denjenigen, welche sich, wie in den Patenten Nr. 44954 und 46804 beschrieben, von Benzidin und Tolidin ableiten, in Wasser unlöslich und können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser sich von der neuen Base und 2 Mol. eines Chrysoïdins und Bismarckbrauns ableitenden Farb-

stoffe ist das gleiche wie dasjenige der Patente Nr. 44954, 49138, 46804, 47066 und 47067.

Die zahlreichen gemischten Farbstoffe, welche sich durch Einwirkung von 1 Mol. der neuen Tetrazoverbindung auf 1 Mol. Chrysoïdin und Bismarckbraun und dann 1 Mol. eines Amins bezw. Phenols herstellen lassen, werden am besten nach demselben Verfahren, wie es für die übrigen Tetrazoverbindungen zur Darstellung gemischter Farbstoffe dieser Art in der Patentschrift Nr. 49950 ausführlich beschrieben worden ist, erhalten, nämlich durch die Bildung der Zwischenproducte der neuen Base mit irgend einem Amin, Phenol und deren Sulfo- und Carbonsäuren und durch Einwirkung dieser so erhaltenen Zwischenproducte auf 1 Mol. eines Chrysoïdins oder Bismarckbrauns.

Auch hier wird eine Reihe in Wasser unlöslicher Farbstoffe gebildet, wenn bei der Einwirkung der Tetrazoverbindungen keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltende Amine und Phenole zur Darstellung der sogenannten Zwischenproducte angewendet werden, und wenn man dann die erhaltenen Zwischenproducte auf keine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun bezw. Chrysoïdin einwirken lässt.

Diese Gruppe von Farbstoffen wird auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht.

Bei Einhaltung der in der Patentschrift Nr. 49950 angegebenen Bedingungen gelangt man so bei Ersatz der dortigen Tetrazoverbindungen durch diejenige des Diamidophenyltolyls und bei der Einwirkung derselben auf die unten aufgeführten Amine und Phenole zu folgenden sämmtlich sulfurirten Farbstoffen:

	Chrysoïdin	Bismarckbraun
m-Phenylendiamin . .	gelbbraun	braun
m-Toluylendiamin . .		
Diphenylamin		gelbbraun
α-Naphtylamin	dunkel braunroth	dunkel braunroth
β-Naphtylamin	braunroth	braunroth
Phenol	gelbbraun	gelbbraun
Resorcin	braunroth	braunroth
Orcin		
α-Naphtol		
β-Naphtol	rothbraun	rothbraun
β_1=β_1-Dioxynaphtalin	braun	braun

In Wasser lösliche Farbstoffe werden dagegen erhalten, wenn man die oben beschriebenen Zwischenproducte auf ein Sulfogruppen enthaltendes Chrysoïdin oder Bismarckbraun einwirken lässt.

Die so erzielten Resultate weichen wenig von den obigen ab, man gelangt zu folgenden Farbstoffen:

	Chrysoïdin	Bismarckbraun
m-Phenylendiamin . .	gelbbraun	gelbbraun
m-Toluylendiamin . .		
Diphenylamin		braun
α-Naphtylamin . . .	dunkel braunroth	dunkel braunroth
β-Naphtylamin . . .	stumpf rothbraun	rothbraun
Phenol	gelb	gelb (schwach)
Resorcin	rothbraun	rothbraun
Orcin		
α-Naphtol	stumpf rothbraun	stumpf braunroth
β-Naphtol	braunroth (schwach)	braunroth
$\beta_1=\beta_1$-Dioxynaphtalin	braun	braun

Die besten und tauglichsten Farbstoffe bilden sich jedoch, wenn man direct Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltende Amine und Phenole zur Darstellung der sogenannten Zwischenproducte anwendet und dieselben auf 1 Mol. Chrysoïdin oder Bismarckbraun einwirken lässt.

Wesentliche Unterschiede sind jedoch auch hier in den Löslichkeitsverhältnissen zu constatiren, je nachdem man ein sulfurirtes oder nicht sulfurirtes bezw. Sulfogruppen enthaltendes Chrysoïdin und Bismarckbraun als zweiten Componenten anwendet.

Bei der Einhaltung der in der Patentschrift Nr. 49950 angegebenen Operationsbedingungen unter dem einfachen Ersatz der dortigen Tetrazoverbindungen durch die Homologe des Diamidophenyltolyls gelangt man zu folgenden Farbstoffen (s. nebenstehende Tabelle).

Patentanspruch: Neuerung in dem durch die Patente Nr. 44594, 46804, 47066, 47067, 49138 und 49950 geschützten Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen und violetten, direct ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort aufgeführten Tetrazoverbindungen von Benzidin-, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, diejenige des dem Benzidin und Tolidin homologen Diamidophenyltolyls einwirken lässt:

1. auf 2 Mol. eines der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoïdin bekannten Farbstoffe:
2. auf je 1 Mol. eines Amins und Phenols und deren Sulfosäuren wie:

m-Phenylendiamin,	m-Xylidinmonosulfosäure,
m-Toluylendiamin,	m-Phenylendiaminsulfosäure,
Diphenylamin,	m-Toluylendiaminsulfosäure,
m-Anilinsulfosäure,	Diphenylaminsulfosäure,
o-Toluidin-m-monosulfosäure,	α-Naphtylamin,

β-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Orcin,
Salicylsäure,
m-Cresolcarbonsäure,
Resorcylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtoldisulfosäure R,
$\beta_1=\beta_1$-Dioxynaphtalin,

	Keine Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin	Sulfogruppe enthaltendes Chrysoïdin	Keine Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun	Sulfogruppe enthaltendes Bismarckbraun
m-Anilinsulfosäure	lebh. braunroth	lebh. braunroth	lebhaft braun	lebhaft braun
o-Toluidin-m-monosulfosäure		braun		
m-Xylidinmonosulfosäure		lebh. braunroth		
m-Phenylendiaminsulfosäure	braun	braun	braun	braun
m-Toluylendiaminsulfosäure				
Diphenylaminsulfosäure	gelbbraun	gelbbraun		
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther)	lebh. gelblichbraun	lebh. gelblichbraun	gelbbraun	gelbbraun
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer)	schwach gelblichbraun	schwach gelblichbraun	gelbbraun	
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	braunroth	braunroth	stumpf braunroth	stumpf braunroth
β-Naphtylamindisulfosäure R	stumpf braun	stumpf braun	braunroth	braunroth
Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun	braun	braun
m-Oxytoluylsäure	braun	braun		
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria)	rothbraun	rothbraun	rothviolett	rothviolett
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	braun (schwach)	braun (schwach)	braun (schwach)	braun (schwach)
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	dunkel braunroth	dunkel braunroth	dunkel rothbraun	dunkel rothbraun
β-Naphtoldisulfosäure R	violett	violett	violett	violett
$\beta_1=\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	braun	braun	braun	braun

zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Mol. eines der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoïdin bekannten Farbstoffe.

Nr. 51363. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin.

Alcide François Poirrier u. Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 44045 vom 27. Juli 1887.

Vom 15. Februar 1889.

Statt, wie im Hauptpatent Nr. 44045 und dem ersten Zusatzpatent Nr. 44554 angegeben, 1 Mol. der Diazoverbindung von Azoxyanilin oder Azoxy-p- bezw. -o-toluidin mit 2 Mol. desselben Phenols oder Amins zu vereinigen, werden gemischte Azofarbstoffe dargestellt, indem die oben genannten Diazokörper mit zwei verschiedenen Molecülen verbunden werden.

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe ist folgendes:

I. 10 kg Azoxyanilin werden mit 9 kg Salzsäure in 100 Liter Wasser gelöst; unter Umrühren und Abkühlen lässt man sodann noch 12 kg Salzsäure und 18,6 Liter Natriumnitritlösung von 32,2 Proc. Reingehalt zufliessen. Dem nun vollständig diazotirten Azoxyanilin werden hierauf 625 Liter einer Lösung von α-naphtol-α-sulfosaurem Natron, die 5,625 kg Naphtol entspricht, zugegeben und eine hinreichende Menge essigsaures Natron, um den etwaigen Ueberschuss an Salzsäure zu sättigen. Man erhält auf diese Art ein rothgefärbtes Zwischenproduct, welches sich aus der Flüssigkeit abscheidet und vollständig alles diazotirte Azoxyanilin gebunden enthält. Dieses Zwischenproduct besitzt die Eigenschaft, sich mit einem zweiten Molecül eines Phenols oder Amins zu verbinden.

II. In die wie angegeben gewonnene Flüssigkeit giesst man sofort 100 Liter einer Lösung von β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz), 5,625 kg Naphtol entsprechend, und neutralisirt schliesslich mit Soda. Nach 12 stündigem Stehen wird der orangerothe Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet.

III. Ersetzt man in II. das naphtoldisulfosaure Natron durch 5,625 kg α-Naphtol in alkalischer Lösung, so erhält man ebenfalls einen orangerothen Farbstoff.

IV. Wird das in I. angeführte Azoxyanilin durch eine äquivalente Menge Azoxy-p-toluidin, d. h. das im Hauptpatent unter III. beschriebene Azoxytoluidin, ersetzt, so entsteht ein rother Farbstoff.

V. Mit Azoxy-o-toluidin, dessen Darstellung im Abschnitt I. des Patentes Nr. 44554 beschrieben ist, erhält man ein etwas blaustichigeres Roth.

Diese Farbstoffe färben ungebeizte vegetabilische Faser prächtig roth und sind ausserordentlich säurebeständig.

Patentanspruch: Diejenige Abänderung der durch die Ansprüche 2. und 3. des Hauptpatentes Nr. 44045 und den Anspruch 2a. des Zusatzpatentes Nr. 44554 geschützten Verfahrens, welche sich ergiebt, wenn 1 Mol. einer Diazoverbindung des Azoxyanilins oder Azoxy-p- bezw. -o-toluidins mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure zu einem Zwischenproduct combinirt wird, welches eine freie Diazogruppe enthält und daher noch 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) oder α-Naphtol zu binden vermag.

Nr. 51497. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 27954 vom 5. December 1883.

Vom 4. August 1889.

In der Patentschrift Nr. 27954 ist eine Reihe werthvoller violetter bis blauer, direct färbender Farbstoffe beschrieben worden, welche aus der dort charakterisirten Benzidinsulfondisulfosäure durch Einwirkung ihrer Tetrazoverbindung auf substituirte β-Naphtylamine erhalten werden.

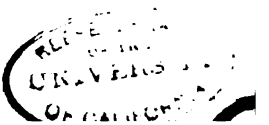
Die dort aufgeführten Farbstoffcomponenten: Phenyl-β-naphtylamin und Dimethyl-β-naphtylamin lassen sich vortheilhaft durch ihre Homologen: o- und p-Tolyl-β-naphtylamin, Xylyl-β-naphtylamin, Monomethyl-, Monoäthyl- oder Monobenzyl-β-naphtylamin ersetzen, wobei mit p-Tolyl-β-naphtylamin ein grüneres, mit o-Tolyl-β-naphtylamin oder Monomethyl- oder Monoäthyl-β-naphtylamin ein rötheres, aber klareres Blau als mit Phenyl-β-naphtylamin erhalten wird.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen, Baumwolle direct färbenden Farbstoffe, welche auf Wolle durch ein einfaches Kochen mit Glaubersalz walkechtes Blau anfärben, erläutert folgendes Beispiel:

31 kg benzidinsulfondisulfosaures Natron werden in Wasser gelöst, mit Eis abgekühlt, mit Salzsäure angesäuert und unter allmäligem Hinzufügen einer Lösung von 10 kg Nitrit diazotirt.

Die Tetrazoverbindung scheidet sich vollständig in gelblich gefärbten Kryställchen ab. Dieselbe wird abfiltrirt und in eine salzsaure wässerige Lösung von 30 kg Monomethyl-β-naphtylamin eingetragen.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron geht die Farbstoffbildung sofort vor sich. Die gebildete Farbstoffsäure wird nach einigem Stehen und Erwärmen auf 50° C. abfiltrirt und zur Ueberführung in den Farbstoff in Soda aufgelöst.



Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle, Baumwolle und Seide sehr schön waschecht grünlichblau.

An Stelle der wässerigen Lösung des salzsauren Monomethyl-β-naphtylamins kann man auch mit demselben Effect die freie Base, gelöst in Alkohol, Essigsäure oder einem anderen Lösungsmittel verwenden.

Ersetzt man das Monomethyl-β-naphtylamin durch Aethyl-β-naphtylamin, so erhält man ein Grünblau, mit Benzyl-β-naphtylamin ebenfalls ein Grünblau, mit o-Tolyl-β-naphtylamin ein rötheres Blau, mit p-Tolyl-β-naphtylamin und Xylyl-β-naphtylamin dagegen das grünlichste Blau.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle von Phenyl-β-naphtylamin und Dimethyl-β-naphtylamin in dem Verfahren des Patentes Nr. 27954 hier die Tetrazoverbindung der Benzidinsulfondisulfosäure auf Monomethyl-, -äthyl-, -benzyl-β-naphtylamin, o- und p-Tolyl-β-naphtylamin oder Xylyl-β-naphtylamin einwirken lässt.

Nr. 51504. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. März 1889.

Die Amidosalicylsäuren und deren Homologen, die Amidokresolcarbonsäuren, sind bisher zur Darstellung von Azofarbstoffen nur sehr wenig benutzt worden, und haben diese Säuren auch für andere Zwecke noch keine technische Verwendung erhalten.

Diese Amidosäuren sind in vorzüglicher Weise zur Darstellung einer neuen Classe von Azofarbstoffen geeignet, so dass dieselben für die Technik sehr werthvoll werden dürften.

Die Diazoverbindungen dieser Amidosäuren vereinigen sich nämlich mit den bestimmten Farbstoffcomponenten zu technisch wenig brauchbaren Producten, führen dagegen zu sehr werthvollen Farbstoffen, wenn man diese Diazoverbindungen zunächst mit α-Naphtylamin kuppelt, die so erhaltenen Amidoazofarbstoffe weiter diazotirt und dann mit irgend welchen Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt.

Alle Farbstoffe, welche sich so von den Amidosalicylsäuren und Amidokresolcarbonsäuren erhalten lassen, unterscheiden sich von den bisher bekannten Azofarbstoffen wesentlich dadurch, dass, während jene entweder nur für Färbereizwecke oder nur für Druck vortheilhaft verwendet werden können, diese Producte sowohl für Druck als auch für Färbereizwecke gleich gut geeignet sind.

Dass sich diese neue Classe von Farbstoffen so auffallend von den bisher bekannten Azofarbstoffen unterscheidet, findet seine Erklärung in dem allen diesen Farbstoffen eigenen Molecül Salicylsäure bezw. Kresolcarbonsäure.

Durch die o-Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen dieser Säuren erhalten nämlich diese sämmtlichen Farbstoffe die ihren Werth vor allem bedingende Eigenschaft, mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, welcher sie in hohem Grade sowohl zum Druck mit Chromsalzen als auch zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle geeignet macht.

Diese Färbungen sind vollständig licht- und walkecht.

In ihren Eigenschaften so den Alizarinfarbstoffen gleichend, erhält man aber auch bei der Combinationsfähigkeit der Diazoverbindungen der oben geschilderten Amidoazofarbstoffe mit den verschiedensten bekannten Farbstoffcomponenten Farbstoffe, welche denselben auch in der Nuance gleich kommen und dieselben vollständig zu ersetzen vermögen.

Man erhält so z. B. sowohl Naphtazarin, als auch Anthracenbraun ähnliche Töne.

Abgesehen von diesen charakteristischen Merkmalen, besitzen diese Farbstoffe selbstverständlich auch die den übrigen Azofarbstoffen eigenen Eigenschaften, nämlich im sauren oder neutralen Bade Wolle direct anzufärben.

Man erhält speciell mit Hülfe der Naphtoldisulfosäuren nach vorliegendem Verfahren Producte, welche Wolle direct anzufärben vermögen, und erzielt mit denselben Nuancen bis zum tiefsten Blauschwarz, welche Färbungen walkecht sind. Diese sich von den Disulfosäuren der Naphtole ableitenden Farbstoffe sind dafür aber wegen ihrer zu grossen Löslichkeit zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle nicht gut geeignet, wohl aber zum Druck mit Chromsalzen.

Die sich von den verschiedenen Isomeren der Amidosalicylsäuren und Amidokresolsäuren ableitenden Farbstoffe unterscheiden sich von einander nicht wesentlich.

Die o-Amidosalicylsäurefarbstoffe besitzen etwas röthere Nuance als die p-Amidosalicylsäurefarbstoffe, die sich von den Amidokresotinsäuren ableitenden Producte sind ein wenig blauer als die der Amidosalicylsäure.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Classe von Farbstoffen ist im Allgemeinen folgendes:

Die Diazoverbindungen der Amidosalicylsäuren und deren Homologen werden in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylamin gekuppelt, die nach 24stündigem Stehen gebildeten, in glänzenden stahlblauen Nädelchen abgeschiedenen Amidoazofarbstoffe, nach dem Ansäuern und Filtriren zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem α-Naphtylamin, weiter diazotirt und die erhaltenen, nach drei- bis vierstündigem Stehen ab-

filtrirten Diazoverbindungen auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken gelassen.

Die erhaltenen Farbstoffe werden mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt und am besten in Pastenform verwendet, da sie sowohl zu Druckzwecken, als auch für mit Chrom vorgebeizte Wolle geeignet sind.

I. Darstellung des Zwischenproductes p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin.

p-Amidosalicylsäure wird auf die bekannte Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt. Dieselbe bildet eine unlösliche graue Krystallmasse. Eine 5 kg Nitritgehalt entsprechende Menge wird in eine verdünnte salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich in Kurzem der Amidoazofarbstoff in stahlblauen, metallisch glänzenden Nädelchen ab. Nach 24stündigem Stehen wird auf 50° erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem α-Naphtylamin filtrirt.

Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe, färbt mit Chrom gebeizte Wolle braunroth und druckt mit der gleichen Nuance.

II. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + α-Naphtol.

Die nach Beispiel I. erhaltene, 5 kg Nitritgehalt entsprechende Menge Amidoazofarbstoff aus p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin wird in heissem Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst, abgekühlt und mit einer Lösung von 5 kg Nitrit versetzt. Nach dem Ansäuern scheidet sich die neue Diazoverbindung ab. Nach drei- bis vierstündigem Stehen wird abfiltrirt und die isolirte Diazoverbindung in eine alkalische Lösung von 12 kg α-Naphtol eingetragen.

Es entsteht ein tiefblauer Farbstoff. Derselbe wird mit Kochsalz gefällt und in Pastenform verwendet. Er druckt und färbt mit Chrom vorgebeizte Wolle tiefbraun.

Wenn man in diesem Beispiel das α-Naphtol durch β-Naphtol, Phenol, Resorcin, Dioxynaphtalin, ferner das sogenannte Zwischenproduct aus p-Amidosalicylsäure und α-Naphtylamin durch diejenigen aus o-Amidosalicylsäure, sowie o-Amido-m-kresolcarbonsäure ersetzt, so erhält man folgende Resultate:

	o-Amidosalicylsäure	p-Amidosalicylsäure	o-Amido-m-kresolcarbonsäure
Phenol	braunroth	braun	braunroth
Resorcin	rothbraun	rothbraun	rothbraun
α-Naphtol	braun	braun	braun
β-Naphtol	gelblichbraun	gelblichbraun	gelblichbraun
α_1=α_1-Dioxynaphtalin	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
β_1=β_1-Dioxynaphtalin	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun

III. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + Phenyl-α-naphtylamin.

Trägt man die nach Beispiel II. erhaltene abfiltrirte Diazoverbindung in eine alkoholische Lösung von 15 kg Phenyl-α-naphtylamin ein, lässt 12 Stunden stehen und erwärmt gelinde, so erhält man einen tiefbraun färbenden und druckenden Farbstoff.

Bei Ersetzung der p-Amidosalicylsäure durch die isomere o-Amidosalicylsäure und durch o-Amido-m-kresolcarbonsäure erhält man dieselben Resultate; in beiden Fällen entsteht ein dunkelbrauner, schwer löslicher Farbstoff.

IV. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + α-Naphtolmonosulfosäure (Piria).

Lässt man die nach Beispiel II. erhaltene Diazoverbindung auf 20 kg α-Naphtolmonosulfosäure, an Stelle von 12 kg α-Naphtol, in alkalischer Lösung einwirken, so bildet sich sofort ein tiefblau gefärbter Farbstoff. Derselbe wird durch Kochsalz gefällt; er druckt und färbt tief blauschwarz.

Bei Ersetzung der p-Amidosalicylsäure und der α-Naphtolsulfosäure durch die unten aufgezählten Componenten erhält man folgende Resultate:

	o-Amido-salicylsäure	p-Amido-salicylsäure	o-Amido-m-kresolcarbonsäure
Salicylsäure	braun	braun	braun
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria)	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve u. Witt)	tief blauschwarz	tief blauschwarz	tief blauschwarz
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	blauschwarz (rothstichig)	blauschwarz (rothstichig)	schwarz (rothstichig)
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
β-Naphtolmonosulfosäure (F-Säure)	violettschwarz	violettschwarz	violettschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf)	schwach grauschwarz	schwach grauschwarz	schwach grauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure)	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz	violettschwarz	violettschwarz
β-Naphtoldisulfosäure G	braun	braun	braun
α-Naphtolcarbonsäure	braun	braun	braun
β-Naphtolcarbonsäure	braunroth	braunroth	braunroth
α-Naphtolsulfocarbonsäure	braunroth	braunroth	braunroth
α_1=α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	graubraun	graubraun	graubraun
β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	graubraun	graubraun	graubraun

Bei Anwendung von Aminen und deren Sulfo- und Carbonsäuren erhält man mehr braun- bis gelbrothe Farbstoffe, welche jedoch in Folge der Eigenschaft, auf mit Chrom vorgebeizter Wolle zu färben und zum Drucken geeignet zu sein, ebenfalls technisch sehr werthvoll sind.

V. p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + α-Naphtylaminmonosulfosäure.

Die nach Beispiel II. erhaltene Diazoverbindung von 5 kg Nitritgehalt wird in eine essigsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure eingetragen und 12 Stunden stehen gelassen.

Es wird erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der Farbstoff färbt und druckt braun.

Bei Ersetzung der p-Amidosalicylsäure durch die entsprechenden Isomeren und Homologen, und der α-Naphtylaminmonosulfosäure durch m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, β-Naphtylaminmonosulfosäure, m-Anilinmonosulfosäure erhält man folgende Resultate:

	o-Amidosalicylsäure	p-Amidosalicylsäure	o-Amido-m-kresolcarbonsäure
m-Phenylendiamin . . .	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
α-Naphtylamin	rothbraun	rothbraun	rothbraun
β-Naphtylamin	braun	braun	braun
m-Anilinmonosulfosäure .	rothbraun	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther)	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer) . .	violettbraun	violettbraun	violettbraun
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	braun	braun	braun
β-Naphtylamindisulfosäure R			

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck- und Färbereizwecke, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von

o-Amidosalicylsäure, ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:6$),
p-Amidosalicylsäure, ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:4$),
o-Amido-m-kresolcarbonsäure, ($COOH:OH:CH_3:NH_2 = 1:2:4:6$)

mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltenen Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt:

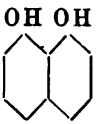
m-Phenylendiamin,
m-Sulfanilsäure,
α-Naphtylamin,
Phenyl-α-naphtylamin,
β-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria u. Cleve-Witt),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer, Bayer u. F-Säure),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776 und Schöllkopf'sche Säure),
β-Naphtoldisulfosäure (R-, G- und F-Säure),
α-Naphtolcarbonsäure,
α-Naphtolsulfocarbonsäure,
$\alpha_1=\alpha_1$-Dioxynaphtalin,
$\beta_1=\beta_1$-Dioxynaphtalin,
$\alpha_1=\alpha_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure,
$\beta_1=\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Nr. 51559. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 30. April 1889.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das von Erdmann (Ann. 247, 356) beschriebene 1-8-Dioxynaphtalin von der Formel:



mit Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins combinirt, Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Wolle orseilleroth färben, auf chromirter Wolle dagegen mit gleicher Farbmenge eine schwärzlich violette, bedeutend intensivere Färbung zeigen, welche sich bis zu Schwarz steigern lässt, eine Eigenschaft, welche bei einfachen Azofarbstoffen bisher nicht beobachtet worden ist.

Brauchbare Resultate haben bis jetzt die Combinationen der Naphthionsäure und der β-Naphtylamin-α-sulfosäure ergeben.

Als Beispiel für die Darstellung diene Folgendes:

24,5 kg naphthionsaures Natron löst man in 550 kg Wasser, setzt zur Lösung 100 kg Eis und 73 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) und diazotirt mit 7 kg Natriumnitrit, gelöst in 28 kg Wasser.

Die Diazoverbindung trägt man in eine Lösung von 16 kg Dioxynaphtalin in 27 kg calcinirter Soda und 1200 kg Wasser ein.

Der entstehende Niederschlag wird nach zweistündigem Rühren auf dem Filter gesammelt, gepresst und zur Reinigung in 8000 kg Wasser unter Zusatz von 0,5 kg calcinirter Soda kochend gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit Kochsalz gefällt, gepresst und getrocknet.

Bei der Darstellung des Farbstoffes kann die Soda bis auf die zur Lösung des Dioxynaphtalins nöthige Menge durch essigsaures Natron ersetzt werden. Die Farbstoffbildung erfolgt in diesem Falle langsamer und muss durch anhaltendes Rühren unterstützt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Bildung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe eines Azofarbstoffes, welcher durch Combination von 1 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin mit 1 Mol. diazotirter Naphthionsäure oder eines solchen, welcher durch Combination desselben Dioxynaphtalins mit 1 Mol. diazotirter β-Naphtylamin-α-sulfosäure (welche letztere dem in Alkokol schwer löslichen Natriumsalz der β-Naphtylaminsulfosäure des Patents Nr. 20760 entspricht) erzeugt wird.

Nr. 51570. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 24. April 1889.

In dem Patent Nr. 48709 ist ein Verfahren zur Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd aus o-Benzidindisulfosäure beschrieben und bereits angegeben, dass sich von dieser Base Farbstoffe ableiten, welche im Gegensatz zu denen aus der als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung dienenden o-Benzidinsulfosäure in hohem Grade die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direct anzufärben.

Das Diamidodiphenylenoxyd lässt sich sehr leicht diazotiren und bildet eine lösliche, gelblich gefärbte Tetrazoverbindung.

Wie alle Tetrazoverbindungen, vereinigt sie sich sowohl mit 2 Mol. irgend eines Farbstoffcomponenten, als auch mit 1 Mol. unter Bildung eines sogenannten Zwischenproductes und dann mit irgend einem anderen Farbstoffcomponenten zu sogenannten gemischten Farbstoffen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Gruppe substantiver Baumwollfarbstoffe schliesst sich eng an das für die Paradiamine, wie Benzidin, Tolidin etc., allgemein bekannte an.

Die Amine werden am besten in essigsaurer, die Phenole in alkalischer Lösung gekuppelt; erstere bedürfen zu ihrer Bildung einer längeren Einwirkungsdauer, während letztere sofort gebildet werden.

Die Zwischenproducte stellt man auf die bekannte Weise dar, dass man die Tetrazoverbindung in eine essigsaure Lösung eines Molecüls

eines Amins oder eines Phenols einlaufen lässt und dann das gebildete Zwischenproduct in eine essigsaure oder alkalische Lösung eines Amins oder Phenols, je nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Componenten, einträgt.

I. Farbstoffe mit 2 Mol. eines und desselben Farbstoffcomponenten.

a) Spritlösliche Farbstoffe.

Bei Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenylenoxyd auf 2 Mol. irgend eines Amins, Phenols, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, werden spritlösliche Farbstoffe erhalten, welche auf bekannte Weise durch Eintragen in 3 Thle. rauchender Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden.

1. Diamidodiphenylenoxyd und 2 Mol. α-Naphtylamin etc.

10 kg Diamidodiphenylenoxyd werden unter Zusatz von 12 kg Salzsäure (20° B.) in Wasser gelöst und eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit allmälig zulaufen gelassen.

Nach kurzem Stehen ist die Tetrazoverbindung gebildet und lässt man dieselbe nun in eine salzsaure Lösung von 16 kg α-Naphtylamin einlaufen. Auf Zusatz von essigsaurem Natron entsteht sofort ein dicker Brei.

Nach 24 stündigem Stehen wird auf 80° erwärmt, angesäuert, abfiltrirt und getrocknet.

Zur Löslichmachung wird der erhaltene spritlösliche Farbstoff in 3 Thle. Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und stehen gelassen, bis sich eine Probe im alkalischen Wasser mit rein rother Farbe löst.

Es wird auf Eis gegossen, die Farbstoffsäure abfiltrirt und der Farbstoff durch Umlösen der Säure und Aussalzen auf übliche Weise isolirt.

Dieser Farbstoff färbt blauer, als das aus dem spritlöslichen Congo zu erhaltende Product.

β-Naphtylamin liefert ein gelbes Product, Anilin ein Gelbroth.

2. Diamidodiphenylenoxyd und 2 Mol. α-Naphtol etc.

Lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenylenoxyd entsprechend 5 kg Nitritgehalt in eine alkalische Lösung von 12 kg α-Naphtol einlaufen, so entsteht ein unlöslicher Farbstoff, der durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht wird; er färbt bordeauxartig.

Bei Einhaltung derselben Versuchsbedingungen und Sulfuriren der so entstehenden Producte erhält man mit Phenol ein Gelb, Resorcin ein Roth, β-Naphtol ein Braun, $\alpha_1{=}\alpha_1$-Dioxynaphtalin ein Braun, $\beta_1{=}\beta_1$-Dioxynaphtalin ein Braun.

b) Wasserlösliche Farbstoffe.

3. Diamidodiphenylenoxyd und 2 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer) etc.

Eine 5 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd wird in eine essigsaure Lösung von 20 kg β-Naphtylaminmonosulfosäure einlaufen gelassen.

Nach 24 stündigem Stehen wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Man erhält so einen leicht löslichen, in der Nuance des δ-Purpurins 5 B färbenden Farbstoff.

Durch Ersetzung der β-Naphthionsäure (Schäffer) durch die unten aufgeführten Amidosäuren erhält man folgende Resultate:

m-Sulfanilsäure röthlichgelb,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther) lebhaft blauroth,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve) feurig blauroth,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure) lebhaft feurig blauroth,
α-Naphtylamindisulfosäure (Schöllkopf) blauroth,
β-Naphtylamindisulfosäure R blauroth.

4. Diamidodiphenylenoxyd + 2 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) etc.

Eine Lösung von Tetrazodiphenylenoxyd, entsprechend 5 kg Nitritgehalt, lässt man in eine alkalische Lösung von 20 kg α-Naphtolmonosulfosäure einlaufen, es entsteht sofort ein sich leicht lösender bordeauxfärbender Farbstoff.

Bei Anwendung derunten aufgezählten Componenten erhält man mit:

Salicylsäure gelb,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) bordeaux,
β-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) bordeaux,
β-Naphtoldisulfosäure R bordeaux,
α_1=α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure bordeaux,
β_1—α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure bordeaux.

II. Gemischte Farbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Art von Farbstoffen schliesst sich vollständig an dasjenige an, wie es für Benzidin, Tolidin etc. längst bekannt ist, und besteht darin, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd mit 1 Mol. eines Amins, Phenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren einwirken lässt.

Die erste Kuppelung geschieht in essigsaurer Lösung, die zweite, je nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Componenten, in alkalischer oder essigsaurer Lösung.

Spritlösliche Farbstoffe erhält man nach diesem Verfahren, wenn zwei Componenten, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten,

angewendet werden; die so erhaltenen Producte müssen durch Sulfuriren löslich gemacht werden.

Vortheilhafter ist es jedoch, als ersten Componenten direct ein eine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthaltendes Amin oder Phenol zu benutzen, indem man so direct zu löslichen Farbstoffen gelangt.

5. Diamidodiphenylenoxyd und 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt) + 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure.

Die Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylenoxyds von 10 kg Nitritgehalt wird in eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure einlaufen gelassen und das nach einigem Stehen gebildete Zwischenproduct in eine alkalische Lösung von 25 kg α-Naphtolmonosulfosäure eingetragen.

Der sofort gebildete Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet; er färbt bordeauxartig.

Ersetzt man in diesem Beispiel einerseits die α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt) als ersten Componenten durch α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville u. Winther), α-Naphtolsulfosäure (α_1—α_2) und Salicylsäure und andererseits α-Naphtolsulfosäure durch irgend einen der unten aufgeführten Componenten, so erhält man mit:

	α-Naphtylaminmonosulfosäure Neville-Winther	Salicylsäure	α-Naphtolmonosulfosäure (α_1—α_2)
m-Sulfanilsäure	gelbroth	röthlichgelb	braun
m-Toluylendiaminsulfosäure	roth	orange	braun
Diphenylaminsulfosäure .	roth	orange (röthlich)	braun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Clève)	blauroth	gelbroth	bordeaux
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure)	feurig blauroth	gelbroth	bordeaux
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	blauroth	gelbroth	bordeaux
β-Naphtylamindisulfosäure R	blauroth	gelbroth	bordeaux
Phenol	gelbroth	gelb	braun
Resorcin	roth	rothgelb	rothbraun
α_1=α_1-Dioxynaphtalin .	rothbraun	braun	bordeaux
β_1—α_1-Dioxynaphtalin .	rothbraun	braun	bordeaux
α_1=α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	rothbraun	braun	bordeaux
α_1—β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	rothbraun	braun	bordeaux

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd einwirken lässt:

a) auf 2 Mol. eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren:

Anilin,
m-Sulfanilsäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther und Cleve),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer und F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
α- und β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (α_1—α_2),
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R,
α-Naphtolcarbonsäure,
α-Naphtolsulfocarbonsäure,
α_1=α_1-Dioxynaphtalin,
β_1—β_1-Dioxynaphtalin,
α_1=α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure,
α_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure.

b) auf 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther), Salicylsäure, α-Naphtolmonosulfosäure (α_1—α_2) zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf ein anderes Molecül eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren:

m-Toluylendiaminsulfosäure,
Diphenylaminsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Neville-Winther und Cleve),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
α_1=α_1-Dioxynaphtalin,
α_1—β_1-Dioxynaphtalin,
α_1=α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure,
α_1—β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Nr. 51576. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Diazoamidoverbindungen.

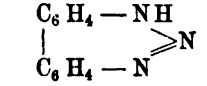
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

(Eingereicht von H. Baum.) — Vom 3. Mai 1888.

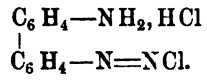
Die Diamidoverbindungen der Diphenylreihe lassen sich durch geeignete Behandlung mit salpetriger Säure in Diazochloride verwandeln, welche gleichzeitig noch eine Amidogruppe intact enthalten und deshalb am zweckmässigsten als 1-Amido-2-diazochloride bezeichnet werden.

Die neuen Diazoverbindungen entstehen durch geeignete Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 1 Mol. des Diamins. Lässt man nämlich auf 1 Mol. von Benzidinchlorhydrat in neutraler oder auch in saurer Lösung (am besten essigsaurer) 1 Mol. Nitrit einwirken, so

entsteht ein rostbrauner Niederschlag, welcher als ein inneres Diazoamidodiphenyl von folgender Formel zu betrachten ist:



Lässt man nun auf diesen Körper überschüssige Salzsäure einwirken, so löst sich derselbe zu einer hellbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Kochen Stickstoff entwickelt und dann beim Neutralisiren mit Soda Amidooxydiphenyl abscheidet und sich mit Basen und Phenolen zu Azokörpern verbindet. Der gebildete Körper ist demnach zweifellos ein 1-Amido-2-diazochlorid des Diphenyls und besitzt demnach folgende Formel:



Diese neuen Diazochloride sollen zur Darstellung von Azofarben, Oxyamidoverbindungen und Hydrazinen benutzt werden. Ihrer leichten Löslichkeit in Wasser halber lassen sich dieselben nur äusserst schwer in feste Form bringen und es wird die erhaltene Lösung direct benutzt.

Beispiel: Zur Darstellung von Amidodiazodiphenylchlorid werden 25,7 kg salzsaures Benzidin in 500 Liter Wasser gelöst, 6 kg Eisessig oder die entsprechende Menge Essigsäure zugesetzt und zu dieser Flüssigkeit unter Kühlen bei 10 bis 15° 6 kg Natriumnitrit hinzugefügt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, welcher abfiltrirt werden kann oder auch direct umgelagert wird. Im ersteren Falle suspendirt man den Niederschlag in 100 bis 200 Liter Wasser und setzt 30 kg Salzsäure hinzu, im letzteren Falle dagegen setzt man direct 30 kg Salzsäure zu der ursprünglichen Masse und lässt beide 12 bis 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bezw. bis der braune Niederschlag sich vollständig gelöst hat. Es hat sich alsdann das Chlorhydrat des Amidodiazodiphenylchlorids gebildet und wird die Lösung direct weiter benutzt.

Durch Kochen dieser Lösung entsteht fast quantitativ Amidooxydiphenyl.

Als technisch werthvoll ist die Darstellung folgender Amidodiazochloride nach beschriebenem Verfahren zu betrachten.

1. aus Benzidin das 1-Amido-2-diazodiphenylchlorid,
2. aus Tolidin das 1-Amido-2-diazoditolylchlorid,
3. aus Diamidostilben das 1-Amido-2-diazostilbenchlorid,
4. aus Diphenetol das 1-Amido-2-diazodiphenetolchlorid,
5. aus Dianisol das 1-Amido-2-diazodianisolchlorid.

Patentanspruch: Die Behandlung der durch Einwirkung von 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. der Chlorhydrate von Benzidin, Tolidin, Diamidostilben, Diphenetol und Dianisol entstehenden braunen, in Wasser unlöslichen Körper mit Salzsäure behufs Darstellung von Lösungen, welche die Reactionen von Diazoamidoverbindungen zeigen.

Nr. 51662. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Bismarckbraunsulfosäuren.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.

Vom 21. April 1889.

Als Bismarckbraunsulfosäuren werden die Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel:

$$SO_3H—C_nH_{2n-9}[N=N—C_nH_{2n-9}(NH_2)_2]_2$$

bezeichnet, welche bei der Einwirkung von diazotirten Sulfosäuren aromatischer m-Diamine auf 2 Mol. eines Diamins entstehen.

Diese Farbstoffe, welche bislang noch nicht beschrieben worden sind, zeichnen sich dadurch aus, dass sie ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun färben.

1. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3:NH_2:NH_2:SO_3H = 1:2:4:5$, darstellbar durch Sulfuriren von Toluylendiamin, Wiesinger, Ber. 7, 464) und m-Phenylendiamin.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 15 Thln. des Natronsalzes der Toluylendiaminsulfosäure und 6,9 Thln. Natriumnitrit in 500 Thln. Wasser wird in stark verdünnte, mit Eis versetzte Salzsäure (enthaltend 50 Raumthle. Salzsäure von 22,5° Bé.) langsam eingegossen. Die Flüssigkeit, in der man nach kurzer Zeit keine salpetrige Säure mehr nachweisen kann, wird, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, mit einer Auflösung von 21 Thln. m-Phenylendiaminsulfat und 100 Thln. krystallisirtem essigsaurem Natron in 1000 Thln. Wasser vermischt. Die Farbstoffsäure bildet sich sofort und scheidet sich als dunkelbrauner Niederschlag ab; derselbe wird abfiltrirt, abgepresst, in das Natronsalz verwandelt und dieses getrocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver; die Farbstoffsäure ist schwer löslich in Wasser.

2. Farbstoff aus Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3:NH_2:SO_3H:NH_2 = 1:2:4:6$) und m-Phenylendiamin.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man nach den im ersten Beispiele gemachten Angaben, abgesehen davon, dass man an Stelle von 50 Raumthln. Salzsäure von 22,5° Bé. nur 30 Thle. und an Stelle von 100 Thln. essigsaurem Natron 25 Thle. calcinirte Soda verwendet.

In diesem Falle scheidet sich der Farbstoff als dunkelbrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Der Farbstoff bildet ein röthlichbraunes, in Wasser mit hell gelbbrauner

Farbe lösliches Pulver; aus seiner wässerigen Lösung scheiden Säuren die freie Farbstoffsäure als bräunlich orangefarbene Flocken ab.

3. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) und m-Phenylendiamin.

Die zur Verwendung kommende Diamidosäure ist noch nicht bekannt; sie wird dargestellt durch Reduction der von Schwanert (Ann. d. Ch. u. Ph. 186, 349) beschriebenen Dinitro-o-toluolsulfosäure. Wie ihre Isomeren ist sie in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in derben, schwach bräunlich gefärbten Prismen.

Die Combination der diazotirten Diamidosulfosäure mit m-Phenylendiamin und die Abscheidung des gebildeten Farbstoffes wird wie in Beispiel 1. ausgeführt. Der Farbstoff bildet ein schwärzlichbraunes Pulver und hat in seinen sonstigen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den Farbstoffen der Beispiele 1. und 2.

Eine zweite Reihe von Farbstoffen wird erhalten, wenn man in den Beispielen 1., 2. und 3. das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin ersetzt. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle ebenfalls braun und gleichen in ihrem übrigen Verhalten den Farbstoffen der ersten Reihe sehr.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von braunen Azofarbstoffen durch Combination der drei Toluylendiaminsulfosäuren:

$$CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5,$$
$$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$$

und

$$CH_3 : SO_3H : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$$

mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin.

Nr. 51715. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Sulfo-α-oxynaphtoësäure und von Azofarbstoffen mittelst derselben.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 5. Januar 1889.

Wird die nach dem Schmitt'schen Verfahren (Patent Nr. 31240) dargestellte α-Oxynaphtoësäure in 4 bis 6 Thle. gewöhnlicher Schwefelsäure eingerührt und hierauf auf eine Temperatur von 60 bis 70° erwärmt, so geht die α-Oxynaphtoësäure in eine Sulfosäure über.

Diese Sulfooxynaphtoësäure ist in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich und kann daher durch einfaches Abfiltriren von der Hauptmenge der überschüssigen Säure befreit werden; in Wasser ist sie leicht löslich.

Sie bildet ein in heissem Spiritus ziemlich leicht lösliches Natronsalz, welches aus der alkoholischen Lösung in prismatischen Krystallen anschiesst.

Im Gegensatz zur α-Oxynaphtoësäure, welche schmutzige, unbrauchbare Azofarbstoffe liefert, entstehen aus der Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche die grösste Aehnlichkeit mit denjenigen aus α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure besitzen.

β-Oxynaphtoësäure liess sich nicht sulfuriren; bei Einwirkung der Schwefelsäure trat sofort Kohlensäureentwickelung auf.

Sulfurirung der α-Oxynaphtoësäure.

10 kg Schmitt'scher α-Oxynaphtoësäure werden unter Umrühren in 50 kg Schwefelsäure (66°) eingetragen und das Sulfurirungsgemenge so lange bei einer Temperatur von 60 bis 70° erhalten, bis eine in Wasser gegossene und dann von der überschüssigen Säure abfiltrirte Probe sich in Wasser leicht auflöst, was in der Regel nach $^3/_4$ bis 1 Stunde der Fall ist. Hierauf giesst man die Säure in etwa das zehnfache Gewicht mit Eis versetzten Wassers, filtrirt die Schwefelsäure ab, neutralisirt den Rückstand mit Kalk und befreit die Lösung des sulfo-α-oxynaphtoësauren Kalkes durch Filtriren mittelst einer Klarpresse von Gips. Durch Titration von Diazobenzol lässt sich der Gehalt der Lösung an Sulfo-α-oxynaphtoësäure direct feststellen.

Darstellung von Azofarbstoffen.

I. Azofarbstoff aus α_1-α_2-Diazonaphtalinsulfosäure und Sulfo-α-oxynaphtoësäure.

10 kg Naphthionsäure werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung zu einer mit Soda stets alkalisch gehaltenen Lösung von 12,8 kg sulfo-α-oxynaphtoësaurem Natron gesetzt. Man gewinnt den entstandenen Azofarbstoff durch Zusatz von Kochsalz zum Ansatz. Er färbt Wolle im sauren Bade wie das bekannte Azorubin R.

II. Tetrazofarbstoff aus Dianisidin und Sulfo-α-oxynaphtoësäure.

Das aus 10 kg Dianisidin dargestellte Tetrazodianisol wird auf gewöhnliche Art zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 25,6 kg sulfo-α-oxynaphtoësaurem Natron zugesetzt.

Man gewinnt den Tetrazofarbstoff durch Ausfällen mit Kochsalz er färbt ungebeizte Baumwolle im schwach alkalischen Bade schön blau.

III. Gemischter Tetrazofarbstoff aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. Sulfo-α-oxynaphtoësäure und 1 Mol. α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure.

10 kg Dianisidin werden in Tetrazodianisol umgewandelt und zunächst zu einer Auflösung von 12,8 kg des neutralen Natronsalzes

der Sulfo-α-oxynaphtoësäure gegeben, es bildet sich dann ein Zwischenproduct, das eine freie Diazogruppe enthält; dieses lässt man zu einer mit Soda schwach alkalisch gehaltenen Lösung von α_1-α_2-Naphtolsulfosäure laufen.

Der entstandene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade blau.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der nach Patent Nr. 31240 entstehenden α-Oxynaphtoësäure durch Einwirkung von 66 grädiger englischer Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf die eben genannte Schmitt'sche α-Oxynaphtoësäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in kaltem Wasser.
2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen bezw. Tetrazofarbstoffen durch Combination von:
   a) 1 Mol. Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Mol. α_1-α_2-Diazonaphtalinmonosulfosäure;
   b) 2 Mol. Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Mol. Tetrazodianisol;
   c) 1 Mol. Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Mol. Tetrazodianisol und weitere Einwirkung des erhaltenen Zwischenproductes auf 1 Mol. α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure.

Nr. 51738. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (Thioflavine) aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 16. October 1888.

Das Verfahren bezweckt die Einführung von Alkylgruppen in gewisse Thiotoluidine und Thioxylidine, welche, farbschwach und an sich werthlos, durch jene Substitution in werthvolle gelbe Farbkörper verwandelt werden, welche Thioflavine genannt werden sollen.

I. Ausgangsmaterialien.

Der von Dahl im Patent Nr. 35790 beschriebene Körper, das Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) ist der einfachste Repräsentant der verwendeten Körper. Er entsteht bekanntlich bei der Einwirkung von zwei Aequivalenten Schwefel auf zwei Aequivalente Toluidin bei ca. 180° C. Vermehrt man die Menge des Schwefels, so entstehen, wie dies in dem späteren Dahl'schen Patente Nr. 47102 beschrieben ist, andere Basen, die amorph und wohl entweder Polymerisationsproducte des Dahl'schen Körpers oder wasserstoffärmere Condensationsproducte desselben sind. Mit dem Dehydrothiotoluidin haben sie die

Eigenschaft gemeinsam, dass die Hälfte des vorhandenen Stickstoffes als primäre Amidogruppe nachweisbar ist. Unter allen Umständen entstehen bei der Einwirkung von Schwefel bei 180 bis 250° C. auf p-Toluidin Gemenge von Basen, deren partielle Trennung im Patent Nr. 47102 beschrieben ist. Da jedoch die alkylirten Derivate leichter getrennt werden können (s. unter III.), ist für den vorliegenden Zweck die Isolirung der verschiedenen Dehydrothiotoluidine nicht unbedingt nothwendig.

Das m-Xylidin verhält sich Schwefel gegenüber ganz analog dem p-Toluidin. Erhitzt man z. B. 90 kg Xylidin und 60 kg Schwefel längere Zeit auf 200 bis 250° C., so entsteht ein Basengemenge, welches aus Dehydrothioxylidin und wasserstoffärmeren ähnlichen Körpern besteht.

II. Alkylirungsmethoden.

Werden die unter I. genannten Substanzen mit alkylirenden Mitteln behandelt, so werden sie durchgreifend verändert, und liefern theils (namentlich die niedrig geschwefelten Basen) wasserlösliche, theils (besonders die hoch geschwefelten Basen) wasserunlösliche, intensiv gelbe Farbstoffe. Auch die Natur des angewendeten Alkohols ist von Einfluss, bei höher molecularen Alkoholen nimmt die Menge der wasserlöslichen Producte ab.

Beispiel I.

24 kg Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) werden mit 30 kg Methylalkohol und 11,6 kg Salzsäure (21° Bé.) 12 Stunden lang im Druckgefäss auf 160 bis 170° C. erhitzt. Der Autoclaveninhalt besteht aus einem Brei von Krystallen des Chlorhydrats der methylirten Base.

Beispiel II.

43 kg hoch geschwefeltes Dehydrothiotoluidin (wie es aus zwei Aequivalenten Toluidin, vier Aequivalenten Schwefel beim Erhitzen bis 250° C. erhalten wird) werden mit 70 kg Aethylalkohol und 8 kg Schwefelsäure 10 Stunden auf 170° C. erhitzt.

Beispiel III.

100 kg Dehydrothiotoluidin erhitzt man mit 52 kg Benzylchlorid und 150 kg Holzgeist 5 Stunden auf 110 bis 120° C. und hierauf 6 Stunden auf 160 bis 170° C.

In ganz gleicher Weise wird das Dehydrothioxylidin bei der Alkylirung behandelt.

III. Aufarbeitung und Reindarstellung der Thioflavine.

Beim Auskochen der nach III. erhaltenen Producte mit Wasser oder verdünnten Säuren geht ein Körper in Lösung, der durch Kochsalz

aus den Lösungen als krystallisirter Niederschlag abgeschieden werden kann.

Z. B. das nach Beispiel I. erhaltene Reactionsproduct wird mit 200 Liter Wasser einige Zeit gekocht und von der geringen Menge unlöslicher Producte abfiltrirt. Das Filtrat wird warm mit 50 kg Kochsalz versetzt. Beim Erkalten krystallisirt der Farbstoff in glänzenden Blättchen aus.

Dieser Farbstoff färbt tannirte Baumwolle, Wolle und Seide in prachtvoll grüngelben Tönen.

Die alkylirten Basen, deren Chlorhydrate in Wasser unlöslich sind, bezw. sich bei Gegenwart von Wasser dissociiren, gehen beim Behandeln mit sulfurirenden Mitteln in Sulfosäuren über, deren Natronsalze wasserlöslich sind und die Eigenschaft zeigen, ungebeizte Baumwolle direct intensiv grünlich zu färben. Durch ungleich grössere Intensität und Beständigkeit unterscheiden sie sich von den Sulfosäuren der primären Dehydrothiotoluidine.

Beispiel: 26 kg wasserunlösliche Base, die man beim Aethyliren des hochgeschwefelten Antheils der Thiotoluidinschmelze erhält oder wie sie nach dem Extrahiren der alkylirten Rohschmelze zurückbleibt, wird in 70 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und durch Zusatz von 12 kg 60 procentiger Anhydridschwefelsäure bis zur vollständigen Löslichkeit einer Probe in alkalischem Wasser bei 70 bis 80° C. erwärmt. Man verdünnt alsdann die Schmelze mit Eis und filtrirt die unlösliche freie Sulfosäure ab. Man löst dieselbe unter Zusatz von Soda und fällt den Farbstoff mit Kochsalz.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung alkylirter Derivate der Thiobasen, welche durch Erhitzen von p-Toluidin oder m-Xylidin mit Schwefel auf 180° C. oder höher bis 250° C. entstehen, indem man die Salze dieser Basen mit Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol oder die Basen selbst mit Methyl-, Aethyl-, Amylschwefelsäure oder bei Gegenwart von Benzylchlorid auf Temperaturen über 70° C. erhitzt.
2. Verfahren zur Trennung der bei der Alkylirung bezw. Benzylirung der Dehydrothiotoluidine bezw. Xylidine nach Anspruch 1. erhaltenen Gemenge durch Ausziehen mit Wasser oder verdünnten Säuren in wasserlösliche und wasserunlösliche Producte.
3. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren aus den nach Anspruch 2. erhaltenen, in Wasser unlöslichen alkylirten bezw. benzylirten Dehydrothiotoluidinen bezw. Xylidinen durch Behandeln derselben mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlich wirkenden Sulfirungsmitteln.

Nr. 52140. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung violetter bis blauvioletter substantiver Azofarbstoffe aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 30. April 1889.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das von Erdmann (Ann. 247, 356) beschriebene 1-8-Dioxynaphtalin in Combination mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins und Diamidostilbens Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle im stark alkalischen Bade violett bis blauviolett färben und im Gegensatz zu den entsprechenden Combinationen anderer Dioxynaphtaline sich einerseits durch ihre vollkommene Beständigkeit gegen Essigsäure, andererseits durch ihre grosse Affinität zur Faser auszeichnen.

Von den bisher bekannten und im Handel befindlichen substantiven Azofarbstoffen unterscheiden sich dieselben dadurch, dass sie sich aus ätzalkalischer Lösung fixiren und nach dem Spülen mit Wasser durch kochendes Wasser nicht wieder von der Faser abzuziehen sind.

Abweichend von dem bisher an substantiven violetten Benzidin- und o-Tolidinfarbstoffen (Azoorseillin und Azoblau) gemachten Beobachtungen ist endlich, dass im vorliegenden Fall die mit o-Tolidin erhaltene Combination röthere Nuance zeigt, als die mit Benzidin erhaltene.

Beispiel: 9,2 kg Benzidinbase werden in 180 kg Wasser unter Zusatz von 44 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) heiss gelöst; nach dem Abkühlen werden 50 kg Eis zugegeben; hierauf diazotirt man mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 25 kg Wasser.

Die so erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 16,5 kg Dioxynaphtalin in 4 kg Aetznatron und 5000 Liter Wasser, welcher 41 kg krystallisirtes Natriumacetat zugesetzt wurden, einlaufen.

Nach zweistündigem Rühren wird der entstandene Farbstoffniederschlag auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Derselbe löst sich schwer in heisser Sodalösung, leicht in kalter verdünnter Lauge mit bläulichrother Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle in stark alkalischem Bade blauviolett.

Verwendet man 10,6 kg o-Tolidinbase an Stelle der in vorstehender Vorschrift angegebenen 9,2 kg Benzidinbase, so erhält man gleichfalls einen violetten substantiven Farbstoff von rötherer Nuance; bei Anwendung von 10,5 kg Diamidostilbenbase entsteht ein dem obigen Benzidinderivat in der Nuance ähnlicher Farbstoff. Wendet man Soda an Stelle des in vorstehender Vorschrift angegebenen Acetats an, so entstehen neben den obigen Farbstoffen leicht Diazokörper, welche

wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien zum Färben nicht geeignet sind; es ist daher die Combination in essigsaurer Lösung vorzuziehen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Benzidins mit 2 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin (Erdmann, Ann. 247, 356).
2. Verfahren zur Darstellung eines violetten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des o-Tolidins mit 2 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin.
3. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Farbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidostilbens mit 2 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin.

Nr. 52183. Cl. 8. Verfahren zum Drucken und Färben mit gemischten Salicylsäure bezw. Kresolcarbonsäure-Tetrazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 16. Februar 1889.

Es ist bekannt, dass sich die im Handel unter den Namen „Chrysamine“ und „Carbazolgelb“ bekannten Farbstoffe mit Chromsalzen seifenecht drucken und färben lassen.

Diese Farbstoffe werden durch Einwirkung der Tetrazoverbindung von Diaminen auf 2 Mol. Salicylsäure erhalten und verdanken ihr auffallendes Verhalten beim Drucken mit Chromsalzen und dergleichen den in ihnen enthaltenen 2 Mol. Salicylsäure, indem die Ortho-Stellung der in denselben enthaltenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einander sie befähigt, mit Chrom einen festen, beständigen Lack zu bilden.

Dagegen ist bis jetzt von keinem direct färbenden Farbstoff, welcher in seinem Farbstoff-Molecül weniger als 2 Mol. Salicylsäure enthält, bekannt, dass er in der gleichen Weise mit Chromsalzen echt gedruckt werden kann.

Wir haben nun die interessante und technisch sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass es unter den sogenannten gemischten Salicylsäurefarbstoffen, wie solche sich durch Einwirkung von je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der Paradiamine: Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther zunächst auf je 1 Mol. Salicylsäure oder Kresolcarbonsäure und sodann auf je 1 Mol. eines Amides, Phenols und deren Sulfosäuren erhalten lassen, eine Gruppe von Farbstoffen giebt, welche sich in ganz derselben Weise, wie oben für die Producte aus 2 Mol. Salicylsäure angegeben, echt fixiren lassen.

Da der technische Effect der mit 2 Mol. Salicylsäure hergestellten direct färbenden Farbstoffe beim Drucken mit Chromsalzen, wie schon

erwähnt, darin besteht, dass diese Farbstoffe mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden im Stande sind, so liess sich erwarten, dass dieses Verfahren, auf die gemischten Salicylsäurefarbstoffe übertragen, speciell bei denjenigen Producten von Effect sein musste, welche schwer löslich sind und durch Einwirkung der Zwischenproducte auf Amide und Phenole, welche keine Sulfogruppe enthalten, bezw. auf die Sulfosäuren der Amide entstehen.

Es hat sich jedoch ergeben, dass gerade diese Producte für das vorliegende Verfahren wenig werthvoll sind, und dass ein technischer Effect speciell bei den leicht löslichen Farbstoffen, welche sich von den Sulfosäuren der Naphtole ableiten, erzielt wird.

Diese Farbstoffe lassen sich nach unserem unten angegebenen Verfahren vollständig seifenecht färben und drucken, und es werden so diese wichtigen direct färbenden Farbstoffe, welche bisher für den Zeugdruck und für das Färben von mit Chrom gebeizter Wolle werthlos gewesen sind, da sie nicht genügend echt fixirt werden konnten, auch diesen Gebieten zugänglich gemacht.

Das Verfahren zum Drucken mit diesen gemischten Salicylsäurefarbstoffen besteht im Allgemeinen darin, dass man zur fertigen Druckpaste essigsaures Chrom oder ein anderes zum Druck verwendbares Chromsalz hinzufügt und dämpft.

Es bildet sich hierbei der Chromlack dieser Farbstoffe, der von allen bisher bekannten Lacken dieser Farbstoffe der einzige ist, welcher kochender Seife widersteht.

Avivirt man dann, so wäscht sich die Chromverbindung des überschüssigen Farbstoffes vollständig herunter, und es besitzt dieser Farbstoff nicht mehr die Eigenschaft, vom Weiss angezogen zu werden, eine Eigenschaft der anderen Farbstofflacke, welche deren Verwendung zu Druckzwecken bisher unmöglich machte.

Beispiel: Man verwendet als Druckfarbe 80 Thle. neutrale Verdickung, 5 bis 15 Thle. (je nach der gewünschten Nuance) von einem der oben erwähnten Farbstoffe, welche übrigens am besten in 10procentiger Paste angewendet werden, und ca. 10 bis 20 ccm essigsaures Chrom von 13° B. (spec. Gew. 1,097), dämpft und avivirt stark.

Um mit Chrom vorgebeizte Wolle mit diesen Farbstoffen echt zu färben, verfährt man am besten in der Weise, dass man die auf übliche Weise mit essigsaurem Chrom präparirte Wolle in schwach essigsaurem Bade 1 Stunde lang kocht.

Weniger vortheilhaft ist es, die auf gewöhnliche Weise mit diesen gemischten Salicylsäurefarbstoffen gefärbte Wolle nachträglich mit einem Chromsalz zu behandeln; in diesem Falle verfährt man in der Weise, dass man die gefärbte Wolle $^1/_2$ Stunde lang mit einer Lösung kocht, welche dreimal so viel saures chromsaures Kali enthält, als Wolle angewendet wurde.

Die so behandelte Wolle ist jetzt echt gegen heisses Wasser, Licht und Walke.

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken und Färben von gemischten Salicylsäure- bezw. Kresolcarbonsäurefarbstoffen, darin bestehend, dass man diese Farbstoffe, unter welchen die Combinationen von je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther mit je 1 Mol. Salicylsäure und m-Kresolcarbonsäure und je 1 Mol. der folgenden Naphtolsulfosäuren: α-Naphtolmonosulfosäure (Piria u. Clève-Witt), α-Naphtoldisulfosäure (Berliner u. Schöllkopf), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer, Bayer, F-Säure), β-Naphtoldisulfosäure (R-, G-, F-Säure) zu verstehen sind, in neutraler Verdickung unter Zusatz eines Chromsalzes druckt oder mit ihnen mit Chrom vorgebeizte Wolle färbt, oder die auf bekannte Weise mit ihnen gefärbte Wolle nachträglich mit einer Lösung eines Chromsalzes behandelt.

Nr. 52328. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangegelben Farbstoffen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Siebenter Zusatz zum Patente Nr. 28753 vom 27. Februar 1884.

Vom 1. November 1889.

Der orangegelbe Farbstoff Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol, dessen Darstellung in dem Beispiel III. des Patentes Nr. 41095 beschrieben ist, hat die Eigenschaft, dass seine Nuance durch Alkalien verändert wird. Diesen beim Färben störenden Uebelstand kann man beseitigen, wenn man die freie Hydroxylgruppe des im Farbstoff enthaltenen Phenolrestes alkylirt.

Beispiel: 65 kg des oben erwähnten Farbstoffes werden in 250 Liter Wasser unter Zusatz von 12 kg Natronlauge von 40° B. und 5 kg Soda aufgelöst und nach Zusatz von 250 Liter Alkohol und 15 kg Bromäthyl 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Hierauf destillirt man den Alkohol ab und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Zusatz von Kochsalz aus. Der Farbstoff wird dann abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt mit Glaubersalz und Seife Baumwolle direct lebhaft orange, und wird diese Farbe durch Alkalien nicht verändert.

Wird an Stelle des Benzidinfarbstoffes der homologe, aus Tolidin hergestellte, ebenfalls in dem Patente Nr. 41095 angeführte Farbstoff in der obigen Weise alkylirt, so erhält man ebenfalls einen orangegelben, gegen Alkalien beständigen Farbstoff, dessen Nuance etwas röthlicher ist als die des eben beschriebenen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von orangegelben, gegen Alkalien beständigen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die

nach Patent Nr. 41095 (3. Zusatz zum Patent Nr. 28753) herstellbaren orangegelben Farbstoffe:

Benzidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol
und
Tolidin + β-Naphtylamindisulfosäure R + Phenol alkylirt.

Nr. 52509. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Condensationsproducten des Paratoluidins.

Pick, Lange u. Co. in Almersfoort (Holland).

Vom 27. Juni 1889.

Dem Verfahren liegt die Beobachtung zu Grunde, dass das p-Toluidin durch Erhitzen mit schwefliger Säure unter partieller Reduction der letzteren zu Schwefelwasserstoff in geschwefelte Condensationsproducte übergeführt werden kann. Es ist vortheilhaft, zur Einleitung der Reaction zwischen dem p-Toluidin und der schwefligen Säure eine geringe Menge Schwefel hinzuzufügen.

Die erhaltenen Condensationsproducte haben die Eigenschaften, wie das Dehydrothio-p-toluidin und die sogenannte Primulinbase durch Diazotirung und Combination mit Sulfosäuren der Phenole und Amine Azofarbstoffe zu ergeben, welche sich wie die symmetrischen Disazofarbstoffe gegenüber der Baumwolle verhalten. Auch die Salze ihrer Sulfosäuren lassen sich auf Baumwolle ohne Weiteres fixiren.

Es ist versucht worden, aus der Reactionsmasse das Dehydrothio-p-toluidin, sowie die sogenannte Primulinbase zu isoliren bezw. deren Anwesenheit darin zu constatiren.

Behandelt man die Schmelze mit mässig verdünnter Salzsäure in der Wärme und fällt die in Lösung gegangenen basischen Antheile mit Natronlauge, so lässt sich durch trockene Destillation und darauf folgende Krystallisation das Dehydrothiotoluidin vom Schmelzpunkt 191° daraus rein darstellen.

Die Sulfosäure dieses Productes besitzt ebensowenig wie diejenige des nach Patent Nr. 35790 erhaltenen Thio-p-toluidins die Eigenschaft, mit Alkalien gefärbte Salze zu bilden. Die in verdünnter Salzsäure schwer bezw. unlöslichen Antheile der Schmelze dagegen lassen sich in Sulfosäuren überführen, welche gefärbte Salze bilden. Es ist daher wahrscheinlich, wenn auch nicht constatirt, dass diese Antheile identisch sind mit denjenigen Antheilen der Schmelze, welche durch Einwirkung von viel Schwefel auf p-Toluidin bei Temperaturen über 180° entstehen, gefärbte Salze bilden und die eigentliche Muttersubstanz des Primulinfarbstoffes sind.

Das Verfahren lässt sich vielfach modificiren. Man kann im offenen Gefäss arbeiten und die schweflige Säure während des Erhitzens in das p-Toluidin einleiten, oder aber im Autoclaven p-Toluidin unter Zusatz von sauren schwefligsauren Salzen erhitzen.

Beispiel I.

60 kg p-Toluidin werden bei 70 bis 80° mit schwefliger Säure gesättigt, dann erhitzt man unter weiterem Einleiten des Gases auf 170 bis 180° und schliesslich bis auf 220 bis 250°. Die bei dieser Temperatur flüssige Masse erstarrt beim Ausgiessen auf Eisenblech zu einem dunkelbraunen Product, welches eine direct anfärbende Sulfosäure giebt. Durch Extraction mit mässig verdünnter Salzsäure kann man aus der Schmelze das sogenannte Dehydrothiotoluidin erhalten.

Beispiel II.

30 kg p-Toluidin werden unter Zusatz von $^1/_2$ kg Schwefel geschmolzen und alsdann schweflige Säure eingeleitet, bis die Masse erstarrt.

Hierauf erhitzt man unter Einleiten von schwefliger Säure auf 180 bis 220°, bis Dunkelfärbung eingetreten ist. Alsdann giesst man auf ein Eisenblech und lässt erkalten. Die Schmelze enthält nur noch geringe Spuren unverändertes p-Toluidin. Sie löst sich bis auf einen geringen Rückstand in concentrirter Salzsäure.

Beispiel III.

30 kg p-Toluidin werden mit 100 kg saurem schwefligsaurem Natron unter Zusatz von $^1/_2$ kg Schwefel mehrere Stunden im Autoclaven anfangs auf 180°, später bis auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das p-Toluidin fast vollständig verbraucht und in das Condensationsproduct übergeführt.

Behufs Gewinnung von Farbstoffen aus demselben löst man die Rohschmelze in concentrirter heisser Salzsäure und fällt mit viel Wasser. Das Condensationsproduct scheidet sich dann in gelben Flocken, welche sich leicht diazotiren lassen, aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Condensationsproducten des p-Toluidins durch Erhitzen desselben mit schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Salzen mit oder ohne Zusatz von Schwefel auf 180 bis 230°.

Nr. 52596. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 13. December 1889.

Die seither bekannten Diamine, welche sich von Ketonen ableiten, haben sich zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen als unbrauchbar erwiesen (vergl. z. B. Erdmann, Chem. In-

dustrie 1887, S. 429, bezüglich der Farbstoffe aus Diamidobenzophenon, Patent Nr. 39958).

Hingegen kann man aus dem Diamidodiphenylenketoxim durch Combination mit einer Reihe von Phenolen, Aminen oder deren Sulfo- und Carbonsäuren werthvolle Disazofarbstoffe erhalten, welche hervorragende Affinität zur Pflanzenfaser zeigen.

Diejenigen Combinationen des Diamidodiphenylenketoxims, welche sich bis jetzt als besonders werthvoll erwiesen haben, sind nach der üblichen Schreibweise (Erdmann, Chem. Industrie 1887, S. 429) die folgenden:

a) Symmetrische Disazofarbstoffe:

1. Ketoxim < Naphthionsäure / Naphthionsäure } blaustichig-amaranth,
2. Ketoxim < β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) / β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) } gelbstichig-amaranth,
3. Ketoxim < β-Naphtylamin-δ-sulfosäure / β-Naphtylamin-δ-sulfosäure } amaranth,
4. Ketoxim < Salicylsäure / Salicylsäure } orangegelb.

b) Unsymmetrische Farbstoffe:

5. Ketoxim < Naphthionsäure / β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) } amaranth,
6. Ketoxim < β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) / Resorcin } rothbraun,
7. Ketoxim < β-Naphtylamin-β-sulfosäure / m-Phenylendiamin } rothbraun,
8. Ketoxim < α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / Naphthionsäure } braunviolett,
9. Ketoxim < α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / m-Phenylendiamin } violettbraun.

Das Diamidodiphenylenketoxim, welches im Folgenden kurzweg als „Ketoxim" bezeichnet werden soll, stellt man aus Diamidodiphenylenketon (Liebig's Annalen 203, 103) durch Einwirkung von Hydroxylamin, zweckmässig in der Wärme und bei Gegenwart von Alkali dar. Es wird als ein in Wasser sehr wenig lösliches, orangefarbenes bis gelbbraunes Pulver erhalten, welches sich in Alkohol mit bräunlichgelber, in Aether mit gelber Farbe löst. In verdünnten Mineralsäuren, auch in starker Essigsäure, ist es leicht löslich; desgleichen löst es sich in fixem Alkali leicht mit gelbbrauner Farbe auf. Die sehr verdünnte Lösung des Ketoxims wird von Spuren Eisenchlorid oder Bichromat vorübergehend grün, dann tiefblau gefärbt, später blauschwärzlich gefällt.

Zur Darstellung des Ketoxims verfährt man z. B. folgendermaassen: 10,5 kg Diamidodiphenylenketon werden in 17,5 kg Salzsäure

(spec. Gew. 1,108) und 800 Liter heissem Wasser gelöst, und diese Lösung wird gemischt mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 5 kg salzsaurem Hydroxylamin. Man erhitzt auf 60 bis 70° und fügt dann allmälig 23 Liter Natronlauge (40° B.) hinzu. Es entsteht hierbei zunächst ein Niederschlag der Ketonbase, der aber alsbald sich wieder zu lösen beginnt. Man steigert dann die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt und erhält letztere in schwachem Sieden, bis die Base ganz oder bis auf einen geringen Rückstand in Lösung gegangen ist. Auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure fällt dann aus der gelbbraunen, nöthigenfalls vorher filtrirten Lösung das gebildete Ketoxim aus (ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da er die Base wieder lösen würde). Die ausgefällte Base wird gewaschen und zweckmässig in Teigform verwendet.

Die Darstellung der Farbstoffe sei an folgenden Beispielen erläutert:

1. Farbstoff mit 2 Mol. Naphthionsäure.

22,5 kg Diamidodiphenylenketoxim werden unter Zusatz von 48 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,175) in 800 Liter Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Rühren allmälig mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 14 kg Natriumnitrit versetzt. Die so entstandene Lösung lässt man nach kurzem Stehen einlaufen in eine Lösung von 65 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg krystallisirtem Natriumacetat in 3000 Liter Wasser. Nach 36stündigem Rühren wird mit Soda versetzt, aufgekocht, ausgesalzen und erforderlichen Falles durch Umlösen gereinigt.

In entsprechender Weise erhält man die Farbstoffe mit 2 Mol. β-Naphtylamin-β- oder -α-sulfosäure.

2. Farbstoff mit 2 Mol. Salicylsäure.

22,5 kg Ketoxim werden nach Beispiel 1. diazotirt. Die erhaltene Lösung lässt man einfliessen in eine Lösung von 30 kg Salicylsäure und 100 kg Natronlauge (40° B.) in 2000 Liter Wasser. Nach 18stündigem Stehen wird das überschüssige Alkali mit Essigsäure abgestumpft, aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet.

3. Farbstoff mit 1 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure (Neville-Winther) und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

Man lässt die wie oben aus 22,5 kg Ketoxim bereitete Lösung der Disazoverbindung einfliessen in eine Lösung von 25,5 kg α-naphtol-α-sulfosaurem Natron und 40 kg krystallisirtem Natriumacetat in 2000 Liter Wasser. Nach dreistündigem Rühren setzt man das Reactionsproduct zu einer Lösung von 22 kg salzsaurem m-Phenylen-

diamin und 30 kg Natriumacetat in 500 Liter Wasser, rührt weitere 18 Stunden, fügt dann Soda zu, kocht auf, lässt erkalten, filtrirt, presst und trocknet.

In ähnlicher Weise verfährt man zur Darstellung der vorgenannten gemischten Farbstoffe 5, 7 und 8; bei Anwendung von Resorcin (6.) wird die zweitmalige Combination bei Gegenwart von Alkali vorgenommen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden, symmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

   1. Ketoxim < Naphthionsäure / Naphthionsäure,
   2. Ketoxim < β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) / β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner),
   3. Ketoxim < β-Naphtylamin-δ-sulfosäure / β-Naphtylamin-δ-sulfosäure,
   4. Ketoxim < Salicylsäure / Salicylsäure,

   darin bestehend, dass man 1 Mol. der Diazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims mit je 2 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure oder Salicylsäure combinirt.

2. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden unsymmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

   5. Ketoxim < Naphthionsäure / β-Naphtylamin-β-sulfosäure,
   6. Ketoxim < β-Naphtylamin-β-sulfosäure / Resorcin,
   7. Ketoxim < β-Naphtylamin-β-sulfosäure / m-Phenylendiamin,
   8. Ketoxim < α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / Naphthionsäure,
   9. Ketoxim < α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) / m-Phenylendiamin,

   darin bestehend, dass man die Disazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims zunächst mit je 1 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder α-Naphtol-α-sulfosäure (Neville-Winther) vereinigt und die so entstandenen Producte dann auf ein zweites Molecül von Naphthionsäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure, Resorcin oder m-Phenylendiamin einwirken lässt.

Nr. 52616. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Alcide François Poirrier u. Daniel August Rosenstiehl in Paris.

Vom 26. März 1889.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass die alkylirten m-Diamine durch ihre Verbindung mit secundären Diazokörpern Farbstoffe von grosser Färbkraft bilden, welche die Wolle in schwarzen Nuancen licht- und seifenecht färben.

Diese Farbstoffe werden erhalten, indem die Disulfosäuren des α-Naphtylamins oder des Anilins mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltene Verbindung diazotirt und diese secundären Diazoderivate mit einem substituirten m-Diamin vereinigt werden.

Die Disulfosäure des α-Naphtylamins wird erzeugt durch Sulfonirung der Piria'schen Naphthionsäure mittelst rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. (ungefähr 4 Thle.) bei mittlerer Temperatur. Das Reactionsproduct wird in Wasser geschüttet; durch Stehenlassen bildet sich ein Niederschlag von Disulfosäure, welcher gesammelt und ohne weitere Reinigung verwendet wird.

Die Anilindisulfosäure wird erhalten durch Sulfonirung der p- oder m-Sulfanilsäure unter analogen Bedingungen. Auch in diesem Falle wird das Rohproduct der Reaction ohne irgend welche vorgängige Reinigung verwendet.

Von alkylirten Aminen werden angewendet: das diphenylirte und das ditolylirte m-Phenylendiamin, welche dadurch erhalten werden, dass man Resorcin mit Anilin bezw. o-Toluidin oder die m-Diamine mit den Phenolen bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalcium, Chlorzink) erhitzt.

Beispiel I.

In eine wässerige Lösung von 30 kg α-naphtylamindisulfosaurem Natron, dessen Darstellung oben angegeben ist, lässt man eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit und 4 bis 5 kg Salzsäure einfliessen. Sobald alles Nitrit in Reaction getreten ist, giesst man in das Gemisch 900 Liter einer wässerigen Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin (14,3 kg α-Naphtylamin enthaltend). Nach beendeter Reaction diazotirt man den gebildeten Farbstoff mit 7 kg Natriumnitrit und 20 kg Salzsäure. Die Diazoverbindung, welche sich aus der Flüssigkeit abscheidet, wird filtrirt und, ohne getrocknet zu werden, in eine alkoholische Lösung von 26 kg Diphenyl-m-phenylendiamin oder in eine Lösung von 30 kg Ditolyl-m-phenylendiamin eingetragen. Die überschüssige Salzsäure wird durch Zusatz von etwas essigsaurem Natron gesättigt.

Nach 24stündiger Digestion ist die Reaction beendet. Man scheidet den Farbstoff durch Ansäuern mit Schwefelsäure aus.

Beispiel II.

Um das Derivat der Anilinsulfosäure zu erhalten, werden die 30 kg α-Naphtylamindisulfosäure des vorigen Beispiels durch eine äquivalente Menge Anilindisulfosäure ersetzt.

Beispiel III.

Die von der p- oder m-Sulfanilsäure abgeleiteten Farbstoffe werden in analoger Weise erhalten, indem man als Ausgangsproduct 19 kg p- oder m-sulfanilsaures Natron nimmt.

Die erhaltenen Farbstoffe werden in teigförmigem Zustande aufbewahrt. Die freie Farbstoffsulfosäure ist in Wasser wenig löslich, ihre Alkalisalze lösen sich darin leichter und geben blaue Lösungen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man α-Naphtylamindisulfosäure, Anilindisulfosäure, p-Sulfanilsäure oder m-Sulfanilsäure mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltenen Verbindungen diazotirt und das aus α-Naphtylamindisulfosäure erhaltene secundäre Diazoderivat mit Diphenyl- oder Ditolyl-m-phenylendiamin, die aus den übrigen drei genannten Säuren gewonnenen secundären Diazoderivate aber nur mit Diphenyl-m-phenylendiamin vereinigt.

Nr. 52661. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln färbenden Azofarbstoffen aus der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls.

Badische Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 16. Juni 1888.

Die bisher nur bei einer Reihe von Diazofarbstoffen angetroffene Eigenschaft, Baumwolle ohne Mithülfe von Beizen im alkalischen Bade zu färben, kommt auch gewissen Azofarbstoffen zu, welche sich von dem nachstehend beschriebenen Oxyamidodiphenyl durch Ueberführung desselben in Oxydiazodiphenyl und Paarung dieser Verbindung mit Phenolen und Aminen ableiten.

Folgende Beispiele erläutern die Darstellung des Oxyamidodiphenyls und seiner gelben bezw. orangerothen und violetten Azofarbstoffcombinationen mit Salicylsäure, Resorcin und α-Naphtol-α-monosulfosäure.

I. Darstellung von Oxyamidodiphenyl.

100 kg Benzidin werden in 20 kg Salzsäure (20 Proc. HCl) und 1000 Liter Wasser gelöst.

In diese Lösung lässt man bei 18° C. eine Lösung von 3,7 Natriumnitrit in 25 Liter Wasser unter beständigem Rühren laufen. Nach einer halben Stunde giebt man 30 kg Salzsäure (20 Proc. HCl) hinzu und

lässt 12 Stunden bei 15 bis 18° C. stehen. Hierauf wird nach Zusatz von 22 kg Schwefelsäure (66° B.) aufgekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht, mit Natronlauge stark übersättigt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; das ausgeschiedene Salz des Oxyamidodiphenyls wird auf dem Filter gesammelt, gepresst und zur Entfernung von beigemengtem Diphenylalkohol mit der fünffachen Menge Alkohol von 96 Proc. ausgekocht. Das zurückbleibende Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls wird zur weiteren Reinigung aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Product bildet kleine farblose Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser reichlich löslich sind. Aus der heissen Lösung des Chlorhydrats fällt Soda das freie Oxyamidodiphenyl nicht oder nur sehr unvollkommen aus, beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich der freie Oxyamidokörper in farblosen Blättchen ab. Derselbe ist in verdünnter Natronlauge leicht löslich.

Die für Benzidin charakteristische Reaction mit Bromwasser zeigt das Oxyamidodiphenyl nicht.

II. Darstellung eines gelben Azofarbstoffes (Oxydiphenylazosalicylsäure).

10 kg Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls werden in 10 kg Natronlauge (40 Proc. NaOH) und 150 Liter Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man durch Zusatz von 40 kg Salzsäure (20 Proc. HCl) unter Kühlung das Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls in fein vertheiltem Zustande aus. Nach dem Abkühlen auf 0° diazotirt man durch allmäligen Zusatz einer Lösung von 3,1 Natriumnitrit in 25 Liter Wasser und lässt die Mischung sodann 12 Stunden stehen. Die erforderlichen Falls filtrirte Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wird hierauf unter beständigem Rühren in eine eiskalte Lösung von 6 kg Salicylsäure in 33 kg Natronlauge (40 Proc. NaOH) und 500 Liter Wasser eingetragen. Nach 48 Stunden wird mit verdünnter Salzsäure nahezu neutralisirt, aufgekocht, filtrirt und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt, gepresst und getrocknet.

Im alkalischen Bade färbt derselbe auf ungebeizter Baumwolle ein reines Gelb.

III. Darstellung eines orangerothen Farbstoffes (Oxydiphenylazoresorcin).

Lässt man die wie oben aus 10 kg Oxyamidodiphenylchlorhydrat dargestellte Lösung der Diazoverbindung in eine Lösung von 5 kg Resorcin und 25 kg calcinirter Soda in 1500 Liter Wasser einlaufen, so entsteht ein orangerother Niederschlag. Nach 12 Stunden wird derselbe auf dem Filter gesammelt, mit 10 procentigem Salzwasser ge-

waschen, gepresst, unter Zusatz von Soda kochend gelöst und eingedampft.

Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orangeroth.

IV. Darstellung eines violetten Farbstoffes (Oxydiphenylazo-α-naphtol-α-monosulfosäure).

Durch Combination der in den vorstehenden Beispielen angewendeten Menge der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls mit 10,5 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, gelöst in 25 kg calcinirter Soda und 1500 Liter Wasser entsteht ein violetter Farbstoff. Nach 12 Stunden wird filtrirt, der auf dem Filter bleibende Farbstoff wird mit 10 procentigem Salzwasser gewaschen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle rothviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Vereinigung der aus Oxyamidodiphenyl dargestellten Diazoverbindung mit Salicylsäure oder Resorcin oder mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Nr. 52839. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolyl.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld und Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 23. September 1888.

o-Toluidin und Nitrobenzol lassen sich beim Erhitzen mit pulverisirtem Aetznatron oder Aetzkali auf ca. 180 bis 200° zu einem Gemenge von Methylazoxybenzol und Methylazobenzol condensiren, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in Methylhydrazobenzol übergeht.

Das Methylhydrazobenzol (Benzolhydrazotoluol, $C_6H_5—NH—NH—C_6H_4(CH_3)$), ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in fast farblosen, bei 101 bis 102° schmelzenden Blättchen.

Letztere sind leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Petroleumäther löslich.

Mit Säuren geht das Methylhydrazobenzol in Diamidophenyltolyl (Methylbenzidin),

$$C_6H_4—NH_2$$
$$|$$
$$C_6H_3<^{NH_2}_{CH_3},$$

über.

Diese Base scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze in Form eines zähen Syrups ab, welcher nach dem Trocknen und Erkalten eine amorphe glasige Masse bildet.

Ihr Nitrat und Chlorhydrat sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut. Das Sulfat ist in Wasser fast unlöslich, in ver-

dünnter heisser Salzsäure aber ziemlich leicht löslich. Es besitzt die Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{14}N_2 . H_2SO_4.$$

Die Base geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure in ihre entsprechende Disazoverbindung über, aus welcher sich Farbstoffe herstellen lassen, deren Nuancen zwischen den Farbstoffen aus Benzidin und denjenigen aus Tolidin stehen.

Beispiel I.

In einem Kessel mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 40 kg o-Toluidin mit 40 kg pulverisirtem Natron auf 180° C. erhitzt, worauf man langsam unter Rühren 40 kg Nitrobenzol zufliessen lässt. $^1/_2$ Stunde nach dem letzten Zusatz von Nitrobenzol ist die Reaction beendet, was sich daran zu erkennen giebt, dass nur noch Toluidin und Wasser in den Kühler hinauf destillirt, das Nitrobenzol also vollständig verbraucht ist. Man lässt nun erkalten, das Rührwerk aber bis zum Dickwerden der Masse noch gehen. Das Reactionsproduct, eine braune, ölige Paste, besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von o-Methylazoxybenzol, o-Methylazobenzol, fein vertheiltem Natron und etwas überschüssigem Toluidin.

Beispiel II.

30 kg obiger Paste werden in 50 kg 50 procentigem Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und langsam 12 kg Zinkstaub eingetragen. Nach Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand in 120 kg concentrirte Salzsäure eingetragen, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Glaubersalz das Sulfat des Diamidophenyltolyls niedergeschlagen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrazotolyl durch Erhitzen von Nitrobenzol mit o-Toluidin bei Gegenwart von Alkalien bei etwa 180 bis 200° C. und Reduciren des entstandenen Gemenges.
2. Umlagerung des nach Patentanspruch 1. dargestellten Phenylhydrazotolyls in Diamidophenyltolyl durch Säuren.

Nr. 52858. Cl. 8. Neuerung im Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 50463 vom 17. Februar 1889.

Vom 16. August 1889.

Im Hauptpatent Nr. 50463 ist ein Verfahren zur Darstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenol-

äthern entstammenden Farbstoffe, speciell der im Handel unter dem Namen Benzoazurin G, 3 G, Heliotrop und Azoviolett bekannten Producten beschrieben, welches darin besteht, Stoffe, welche auf übliche Weise mit jenen Farbstoffen gefärbt worden sind, nachträglich mit einer Metallsalzlösung zu behandeln.

Es ist nun weiter gefunden worden, dass die blauen Farbstoffe, welche durch Einwirkung der Tetrazodiphenoläther auf Dioxynaphtalinmonosulfosäuren (durch Verschmelzen von sogenanntem R- und G-Salz zu erhalten) entstehen, und welche Combinationen den Erfindern schon seit langer Zeit bekannt sind, sich in gleicher Weise nach der im Hauptpatent Nr. 50463 angegebenen Färbevorschrift vortheilhaft behandeln lassen.

Der technische Effect dieses Verfahrens tritt speciell bei der Verwendung des Dioxynaphtalinsulfosäure-G-Farbstoffes hervor. Die mit diesem Farbstoff hergestellten Ausfärbungen gehen, mit Kupfervitriol behandelt, ebenso wie die mit Benzoazurin 3 G hergestellten ins Grünblaue über, während bei dem Dioxynaphtalinsulfosäure-R-Farbstoffe ein solcher Unterschied in der Nuance nicht auftritt; ebensowenig rufen die Nickel- und Zinksalze einen Farbenumschlag hervor, jedoch sind nach dieser nachträglichen Behandlung mit Metallsalzlösungen die betreffenden Färbungen jetzt absolut echt gegen Licht und echter gegen die Walke.

Das Verfahren zur Erzielung dieser echten Färbungen ist genau dasjenige des Hauptpatentes, auf welches daher verwiesen wird.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes Nr. 50463 die Farbstoffe: Benzoazurin G, 3 G, Heliotrop und Azoviolett durch die Farbstoffe aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther und 2 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus β-Naphtoldisulfosäure R oder G des D. R.-P. Nr. 3229 ersetzt, indem man die auf bekannte Weise mit diesen Farbstoffen gefärbten Fasern nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit Kupfer-, Nickel- oder Zinksalzen behandelt oder kocht.

Nr. 52873. Cl. 8. Neuerung im Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 50463 vom 17. Februar 1889.

Vom 24. August 1889.

In unserem Patent Nr. 57166, Cl. 22 (vergl. auch Patent Nr. 38802), haben wir blaue, direct färbende Azofarbstoffe beschrieben, welche ent-

stehen, wenn man in dem Verfahren der Patente Nr. 38802 und 40247 die dort aufgeführten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren durch die neuen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren ersetzt, welche aus den Naphtoldisulfosäuren der Patente Nr. 40571 und 44079 (nämlich aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 oder der β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes Nr. 44079) durch Verschmelzem mit kaustischem Alkali zu erhalten sind.

Unterwirft man diese Farbstoffe ebenfalls dem im Hauptpatent (Nr. 50463) beschriebenen Verfahren, so erzielt man dieselben Effecte in Bezug auf Licht- und Waschechtheit, sowie ähnliche Veränderung der Farbentöne.

Der Farbstoff aus 1 Mol. Diamido- bezw. Tetrazodiphenoläther und 2 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 färbt an sich blau, bei Nachbehandlung der Ausfärbung durch Kupfersalze dagegen grünblau (bei dunkeln Tönen fast blaugrün), während wiederum die Farbentöne der Nickel- und Zinklackfärbungen sich kaum vom ursprünglichen Farbenton unterscheiden.

Der Farbstoff aus 1 Mol. Diamido- bezw. Tetrazodiphenoläther und 2 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure F und β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes Nr. 44079 färbt an sich blauviolett, bei Nachbehandlung der Ausfärbung durch Kupfersalze dagegen matt blau, und die Nickel- und Zinklackfärbungen unterscheiden sich wieder nur wenig von der ursprünglichen Ausfärbung.

Das Verfahren zur Erzielung dieser echten Färbungen ist genau dasselbe, welches im Hauptpatent beschrieben wurde, und es wird deshalb auf dasselbe verwiesen.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe, darin bestehend, dass man die im Verfahren des Hauptpatentes (Nr. 50463) aufgeführten Farbstoffe durch diejenigen ersetzt, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren erhalten werden, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 und der β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes Nr. 44079 entstehen.

Nr. 52958. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Zusatz zum Patente Nr. 52559 vom 30. April 1889.
Vom 8. Juni 1889.

Im Hauptpatent sind zwei Farbstoffe aus 1-8-Dioxynaphtalin erwähnt, welche die Eigenschaft besitzen, auf chromirter Wolle werthvolle Farbentöne zu liefern.

Es ist nun weiter gefunden, dass sich das 1-8-Dioxynaphtalin ausser mit den dort genannten Naphtylaminsulfosäuren auch mit anderen Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins zu Azofarbstoffen von ähnlichen Eigenschaften vereinigen lässt.

Durch Combination des 1-8-Dioxynaphtalins mit

I. 1-5-α-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. d. Chemie, 247, 315).

II. β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 29084), entsprechend dem in Alkohol leicht löslichen Natronsalz der nach dem D. R.-P. Nr. 20760 erhaltenen schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren.

III. β-Naphtylamin-β-sulfosäure, schwer lösliche Sulfosäure der nach dem D. R.-P. Nr. 22547 erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren.

IV. β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 39925 und 44248), sowie mit

V. den ungetrennten schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren (D. R.-P. Nr. 20760) erhält man Azofarbstoffe, welchen sämmtlich die im Hauptpatent hervorgehobene charakteristische Eigenschaft gemeinsam ist, ungebeizte Wolle orseilleroth zu färben, dagegen auf chromirter Wolle blaue bis schwarze Töne zu erzeugen.

Als Beispiel sei die Darstellung des Farbstoffes aus β-Naphtylamin-γ-sulfosäure und 1-8-Dioxynaphtalin angegeben: 11,2 kg β-Naphtylamin-γ-sulfosäure werden unter Zusatz von 2 kg Aetznatron in 300 Liter Wasser gelöst; die Lösung wird nach Zusatz von 150 kg Eis unter Umrühren mit einer Mischung von 25 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) und 100 Liter Wasser versetzt und mit einer Lösung von 4 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser diazotirt.

Nach 24 stündigem Umrühren, unter angemessener Kühlung mit Eis, lässt man die diazotirte Mischung in eine zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 8 kg (1-8-) Dioxynaphtalin, 2 kg Aetznatron und 15 kg essigsaurem Natron in 5000 Liter Wasser einlaufen.

Den in Lösung befindlichen Farbstoff fällt man hierauf mit Kochsalz, erwärmt auf 80°, um den Niederschlag zu verdichten, lässt erkalten, filtrirt, presst und trocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der im Patentanspruch des Hauptpatentes genannten Naphthionsäure bezw. β-Naphtylamin-α-sulfosäure 1 Mol. der 1-5-α-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. d. Chem. 247, 315), bezw. der β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 29084), β-Naphtylamin-β-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 22547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 39925 und Nr. 44248) oder der ungetrennten schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 20760) mit 1 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin (Erdmann, Ann. d. Chem. 247, 356) combinirt.

Nr. 53282. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin und -tolidin und Ueberführung derselben in Diamidodibenzylbenzidin und -tolidin.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 13. April 1889.

Wie von Strakosch (Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1056) angegeben, reagirt p-Nitrobenzylchlorid leicht mit Ammoniak und substituirten Ammoniaken, z. B. Anilin, unter Bildung von Nitrobenzylderivaten dieser Körper. Durch Reduction lässt sich die Nitrogruppe in die Amidogruppe überführen, doch verläuft die Reduction nicht immer glatt, sondern es tritt z. B. beim tertiären Nitrobenzylamin eine Spaltung ein, derart, dass Toluidin und secundäres Amidobenzylamin entstehen. Noch schwieriger lässt sich Nitrobenzylanilin reduciren, da dieses nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen Amidobenzylanilin liefert.

Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin mit Leichtigkeit ein Dinitrodibenzylbenzidin erhalten werden kann, welches sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 90 bis 100° glatt in das Diamidodibenzylbenzidin überführen lässt.

Das Dinitrodibenzylbenzidin bildet ein braunes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Das Diamidodibenzylbenzidin bildet ein amorphes Pulver, das bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Wasser ist dasselbe schwer, aber nicht ganz unlöslich, in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Das salzsaure Salz der Base ist in Wasser sehr leicht löslich; Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz erzeugen in seiner wässerigen Lösung keinen Niederschlag.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Diamidodibenzylbenzidin leicht auf, welche Eigenschaft dasselbe ganz wesentlich vom Benzidin unterscheidet.

Aus der alkoholischen Lösung der Base lässt sich aber durch mässig verdünnte Schwefelsäure leicht ein Sulfat fällen, das in feuchtem Zustande in Wasser sehr leicht löslich ist; einmal getrocknet, löst es sich aber nur schwer wieder auf, und selbst auf Zusatz von Säuren ist längeres Kochen nöthig, um dasselbe in Lösung zu bringen.

Die Analyse des aus Alkohol gefällten Sulfates ergab 12,5 Proc. Schwefel; dagegen verlangt das saure Salz

$$\begin{matrix} C_6H_4—NH—C_7H_6—NH_2 \\ | \\ C_6H_4—NH—C_7H_6—NH_2 \end{matrix}, 2\,H_2SO_4$$

10,85 Proc. Schwefel.

Dem Benzidin analog verhält sich das p-Nitrobenzylchlorid auch gegenüber dem Tolidin. Das Dinitrodibenzyltolidin ist ein braungelbes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Das Diamidodibenzyltolidin bildet ein weisses, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Die salzsauren und schwefelsauren Salze verhalten sich wie die entsprechenden des Diamidodibenzylbenzidins.

Die Analyse des aus Alkohol gefällten Sulfates ergab 10,4 Proc. Schwefel, während das saure Salz

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)—NH—C_7H_6—NH_2 \\ | \\ C_6H_3(CH_3)—NH—C_7H_6—NH_2 \end{matrix}, 2H_2SO_4$$

10,36 Proc. Schwefel verlangt.

Sowohl das Diamidodibenzylbenzidin als auch das Diamidodibenzyltolidin lassen sich durch salpetrige Säure in Disazoverbindungen überführen, welche analog dem Benzidin direct färbende Baumwollfarbstoffe liefern, doch sind die damit erzielten Nuancen wesentlich gelber, als die der entsprechenden Benzidin- oder Tolidinfarbstoffe.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin und 34 kg p-Nitrobenzylchlorid werden mit 70 kg Wasser in einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen emaillirten Kessel während 3 bis 4 Tagen auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Stunden ballt sich die anfangs schmierige Masse zu Klumpen, die nach einigen Tagen vollständig zu einem feinen Pulver von Dinitrodibenzylbenzidin zerfallen. Sobald alles Nitrobenzylchlorid verschwunden ist, wird der Inhalt des Kessels auf ein Filter gegossen, der Rückstand zweimal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtrirt, um etwa unverändertes Benzidin zu entfernen.

Nachdem das Waschwasser gut abgelaufen ist, schöpft man den Niederschlag in einen mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel und reducirt denselben mit 35 kg Zinn und 155 kg Salzsäure. Das Reductionsproduct wird in Wasser gegossen, die Flüssigkeit durch Filtration von geringen Verunreinigungen befreit und dann das Zinn mittelst Zinkes aus der Lösung entfernt. Die so erhaltene, mit Chlorzink vermischte Lösung des Diamidodibenzylbenzidins darf mit Schwefelsäure keinen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin geben und kann nun direct zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden.

Das Diamidodibenzyltolidin wird genau in derselben Weise dargestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin und Dinitrodibenzyltolidin und Ueberführung derselben in Diamidodibenzylbenzidin und Diamidodibenzyltolidin, darin bestehend, dass man 1 Mol. Benzidin bezw. Tolidin mit 2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid in wässeriger Suspension auf ca. 100° erhitzt und die so erhaltenen Nitroproducte der Reduction unterwirft.

Nr. 53436. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolylsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 33088 vom 20. Januar 1885.

Vom 12. December 1888.

Die in der Patentschrift Nr. 27954 beschriebenen Sulfosäuren des Benzidinsulfons, welche sch neben der Benzidindisulfosäure bei der Sulfirung des Benzidins mit rauchender Säure bei ca. 120° bilden, lassen sich nach dem durch Patent Nr. 33088 geschützten Verfahren mit Hülfe des leicht darstellbaren Benzidinsulfons darstellen.

Gleich dem Benzidin führt auch das Tolidin, wie in der Patentschrift Nr. 44784 gezeigt wurde, bei der gleichen Behandlung wie jenes zu einem Sulfon und entsprechenden Sulfosäuren desselben.

Auch das Diamidophenyltolyl des Patentes Nr. 52839 lässt sich mit Hülfe des im Patent Nr. 33088 angegebenen Verfahrens in ein neues Sulfon und in neue Sulfonsulfosäuren überführen.

Das Sulfon bildet sich beim Eintragen des Diamidophenyltolylsulfats in stark rauchende Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches bis auf 80 bis 100°; durch Steigerung der Temperatur wird das gebildete Sulfon in Diamidophenyltolylsulfonmono- und -disulfosäure übergeführt.

Zur Darstellung der neuen Verbindungen verfährt man am besten in folgender Weise:

1 Thl. Diamidophenyltolylsulfat wird in 4 Thle. rauchende Säure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und etwa 2 Stunden auf 80° erhitzt. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen, das abgeschiedene Diamidophenyltolylsulfon abfiltrirt und zur Entfernung etwa gebildeter Sulfosäuren mit Alkali behandelt und filtrirt. Zur weiteren Reinigung und Trennung des Sulfons vom unveränderten Diamidophenyltolyl kocht man das Reactionsproduct mit Alkohol aus, löst das Sulfon in Salzsäure und fällt es mit Natronlauge wieder aus.

Das so erhaltene Diamidophenyltolylsulfon bildet einen grüngelben amorphen Niederschlag, welcher sich in heisser verdünnter Salzsäure leicht löst, beim Erkalten jedoch das salzsaure Salz in braunen Nadeln abscheidet. Das Sulfat ist in kaltem Wasser gleichfalls schwer löslich.

Durch Kochen mit Wasser werden die Salze unter Bildung der Base zersetzt. Die sich vom Diamidophenyltolylsulfon ableitende Disazoverbindung ist braunroth gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Dieses Sulfon lässt sich durch Eintragen in rauchende Säure und Erhitzen des Sulfirungsgemisches über 120° in eine Mono- und Disulfosäure überführen.

Am besten verfährt man jedoch zu deren Darstellung, wenn die

oben beschriebene Schmelze zur Gewinnung des Sulfons auf 120 bis 170° erhitzt wird, bis sich eine Probe in alkalihaltigem Wasser auflöst.

Die durch Ausgiessen der Schmelze auf Eis abgeschiedenen Sulfosäuren lassen sich leicht durch die Eigenthümlichkeit der Monosulfosäure, in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich zu sein, trennen.

Man löst die abfiltrirten Säuren in Alkali und versetzt das Filtrat mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction und lässt 24 Stunden stehen.

Die Monosulfosäure scheidet sich fast vollständig ab.

Aus dem Filtrat erhält man dann durch Zusatz einer mineralischen Säure die Disulfosäure des Diamidophenyltolylsulfons.

Durch Wiederholung dieser Operation erzielt man eine vollständige Trennung der beiden Säuren.

Die Monosulfosäure ist in kochendem Wasser schwer, die Disulfosäure dagegen leicht löslich und scheidet sich aus dem erkalteten Filtrat auf Zusatz von Säure wieder ab. — Beide Säuren lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe auf und bilden schwer lösliche, braun gefärbte Disazoverbindungen, welche ebenso wie die des Sulfons mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren brauchbare Farbstoffe liefern.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidophenyltolylsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent Nr. 33088 und in Nr. 44784 verwendeten Benzidinsulfats bezw. Tolidinsulfats das in der Patentschrift Nr. 52839 beschriebene Diamidophenyltolylsulfat gesetzt wird.

Nr. 53494. Cl. 22. Neuerung in dem durch die Patente Nr. 35341, 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren zur Darstellung rothbrauner, violetter und blauer direct färbender Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 27. November 1888.

Durch das Patent Nr. 35341 ist ein Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe bekannt geworden, welche durch Einwirkung von Disazodiphenylchlorid auf 2 Mol. eines Naphtols oder dessen Sulfosäuren erhalten werden.

Gemischte blaue und violette Farbstoffe sind andererseits in den Patentschriften Nr. 40954, 43493 und 45242 beschrieben worden. Dieselben stützen sich auf die Herstellung sogenannter Zwischenproducte, die durch die Combination eines Molecüls einer Disazoverbindung des Benzidins oder Tolidins mit einem Molecül eines Naphtols oder dessen Sulfosäuren erhalten werden.

Verbindet man diese Producte, welche noch die Eigenschaften einer

Diazoverbindung besitzen, mit irgend einem anderen Amin, Phenol oder deren Sulfosäuren, so erhält man die sogenannten gemischten violetten bis blauen Farbstoffe.

Farbstoffe gleicher Art lassen sich nun mit der in der Patentschrift Nr. 52839 beschriebenen Base, dem Diamidophenyltolyl, darstellen, wenn man die Disazoverbindung derselben auf Phenole und deren Sulfosäuren einwirken lässt.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Producte ist das gleiche wie dasjenige der Patente Nr. 35341, 40954, 43493 und 45342.

Die so darzustellenden Farbstoffe sind brauchbare Handelsproducte und kommen in ihren Nuancen mehr denjenigen des Benzidins als denjenigen des Tolidins nahe. Man erhält so, bei Einhaltung der Versuchsbedingungen des Patentes Nr. 35341, bei der Einwirkung der Disazoverbindung des Diamidophenyltolyls auf 2 Mol. eines Phenols und Naphtols und deren Mono- und Disulfosäuren folgende Resultate:

Phenol gelb (sulf.),
Resorcin roth,
Orcin roth,
α-Naphtol violett (sulf.),
β-Naphtol röthlich violett (sulf.),
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève) violett,
β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent Nr. 42112) röthlich violett,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) violett,
β-Naphtoldisulfosäure F (Patent Nr. 44079) röthlich violett,
αα-Dioxynaphtalin (Patent Nr. 41934) braunroth.

Die Farbstoffe, welche sich von Phenol, α- und β-Naphtol und Dioxynaphtalin ableiten, sind in Wasser unlöslich und können auf bekannte Weise durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden.

Die gemischten Farbstoffe aus der neuen Base, dem Diamidophenyltolyl mit 1 Mol. einer Naphtolsulfosäure als ersten Componenten und irgend einem Phenol, Amin oder deren Sulfosäuren als zweiten Componenten lassen sich analog dem in den Patentschriften Nr. 40954, 43493 und 45342 angegebenen Verfahren herstellen.

Man erhält so bei Einhaltung der dort angegebenen Versuchsbedingungen rothbraune, violette bis blaue Farbstoffe, die einen den Producten der obigen Patente analogen technischen Werth beanspruchen.

	α-Naphtol-monosulfosäure (Clève)	β-Naphtol-monosulfosäure F (Patent Nr. 42112)	α-Naphtol-disulfosäure (Patent Nr. 45776)	β-Naphtol-disulfosäure F (Patent Nr. 44079)
m-Phenylendiamin . .	rothviolett (sulf.)	rothviolett (sulf.)	rothviolett	rothviolett
m-Toluylendiamin . .	braunroth	braunroth	rothviolett	rothviolett
m-Sulfanilsäure . . .	rothviolett	violettroth	rothviolett	violettroth

	α-Naphtol-monosulfosäure (Clève)	β-Naphtol-monosulfosäure F (Patent Nr. 42112)	α-Naphtol-disulfosäure (Patent Nr. 45776)	β-Naphtol-disulfosäure P (Patent Nr. 44074)
α-Naphtylamin . . .	violett (sulf.)	rothviolett (sulf.)	violett	rothviolett
β-Naphtylamin . . .	rothviolett (sulf.)	rothviolett (sulf.)	rothviolett	rothviolett
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt) .	rothbraun	braunroth	rothbraun	braunroth
β-Naphtylaminmonosulfosäure F (Patent Nr. 43740)	rothbraun	rothbraun	rothbraun	rothbraun
Phenol	gelbbraun (sulf.)	gelbbraun (sulf.)	gelbbraun	gelbbraun
Resorcin	braunroth	braunroth	braunroth	braunroth
Orcin	braunroth	braunroth	braunroth	braunroth
Resorcylsäure	gelbbraun	braun	gelbbraun	braun
α-Naphtol	blauviolett	rothviolett	blauviolett	blauviolett
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève) . . .	blau	blauviolett	blau	blauviolett
β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent Nr. 42112)	blauviolett	blauviolett	blauviolett	blauviolett
α-Oxynaphtoësäure .	braun	braun	braun	braun
β-Oxynaphtoësäure .	braun	braun	braun	braun
αα-Dioxynaphtalin (Patent Nr. 41943) .	blau (sulf.)	blau (sulf.)	blau	blau

Patentanspruch: Neuerung in dem durch die Patente Nr. 35341, 40954, 43493 und 45342 geschützten Verfahren, zur Darstellung von rothbraunen, violetten bis blauen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der in den Patenten Nr. 35341, 40954, 43493 und 45342 angewendeten Disazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Diamidodixylyls diejenige des homologen Diamidophenyltolyls des Patentes Nr. 52839 einwirken lässt:

1. Auf 2 Mol. eines Phenols und deren Sulfosäuren, wobei unter Phenolen verstanden sind:

   Phenol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Clève), β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent Nr. 42112), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), β-Naphtoldisulfosäure F (Patent Nr. 44079) und αα-Dioxynaphtalin (Patent Nr. 41934).

2. Auf je 1 Mol. einer Naphtolsulfosäure, als:

   α-Naphtolmonosulfosäure (Clève), β-Naphtolmonosulfosäure F (Patent Nr. 42112), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) und β-Naphtoldisulfosäure F (Patent Nr. 44079),

   zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

dann auf je 1 Mol. eines Amins, Phenols und deren Sulfosäuren als:

m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Sulfanilsäure, α- und β-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure (Witt), β-Naphtylaminmonosulfosäure F (Patent Nr. 43740), Resorcylsäure, α-Oxynaphtoësäure und die im Anspruch 1. aufgezählten Phenole.

Nr. 53499. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes aus 1-8-Dioxynaphtalin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Zusatz zum Patente Nr. 52140 vom 30. April 1889.

Vom 9. Juni 1889.

Den in der Patentschrift Nr. 52140 beschriebenen violetten bis blauvioletten substantiven Farbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin ist noch als weiterer brauchbarer Farbstoff der durch Combination von 1-8-Dioxynaphtalin mit o-Dianisidin erhaltene Azofarbstoff hinzuzufügen.

Die Darstellung dieses Farbstoffes geschieht wie folgt: 6 kg o-Dianisidin werden in 100 kg Wasser unter Zusatz von 22 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) heiss gelöst; nach dem Abkühlen giebt man 50 kg Eis hinzu und diazotirt durch Hinzufügen von 3,5 kg Natriumnitrit, gelöst in 10 kg Wasser.

Die Disazoverbindung lässt man in eine zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 1-8-Dioxynaphtalin in 2 kg Aetznatron und 5000 Liter Wasser, welcher 20 kg krystallisirtes essigsaures Natron zugefügt wurden, einlaufen.

Nach zweistündigem Rühren wird der entstandene blaue Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Der erhaltene Farbstoff löst sich schwer in heisser Sodalösung, in verdünnter Natronlauge dagegen leicht mit violetter Farbe; er färbt ungebeizte Baumwolle in stark alkalischem Bade blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Disazoverbindung des o-Dianisidins mit 2 Mol. 1-8-Dioxynaphtalin.

Nr. 53567. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 38802 vom 19. November 1885.

Vom 16. August 1889.

Im Patent Nr. 38802 ist gezeigt worden, dass Tetrazodiphenoläther mit α- und β-Naphtol und deren Mono- und Disulfosäuren werth-

volle blaue, direct färbende Azofarbstoffe liefern; im ersten Zusatz hierzu (Patent Nr. 40247) ist darauf hingewiesen, dass diese Tetrazoverbindungen sich mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Zwischenproducten vereinigen, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit 1 Mol. eines anderen Phenols, Amins oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren wiederum zu neuen Farbstoffen zu verbinden. Durch den Anspruch sind unter anderem auch die so darzustellenden Farbstoffe aus Dioxynaphtalinen und deren Sulfosäuren geschützt.

Es hat sich gezeigt, dass man die bei der Entnahme des Patentes Nr. 38802 bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren auch durch die damals noch nicht beschriebenen isomeren Dioxynaphtalinsulfosäuren ersetzen kann, welche durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren G und R (Patent Nr. 3229) entstehen. Man erhält so ebenfalls blaue bis grünblaue Farbstoffe, welche sich von den isomeren Producten vortheilhaft durch grössere Lichtechtheit auszeichnen.

Man stellt diese Farbstoffe in derselben Weise, wie in den oben erwähnten Patenten beschrieben, dar, indem man die Tetrazodiphenoläther in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von Dioxynaphtalinmonosulfosäure einlaufen lässt.

31,7 kg salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther wird in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 36 kg Salzsäure (21° B.) versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 60 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 60 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron R einlaufen.

Man erhält so einen tiefblauen Niederschlag, der, abfiltrirt und getrocknet, jenen direct färbenden Azofarbstoff darstellt, der Baumwolle im alkalischen Bade ähnlich wie Benzoazurin G anfärbt, aber nicht so grosse Verwandtschaft wie dieses zur Baumwolle besitzt.

Ersetzt man in diesem Verfahren die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R durch die aus der G-Säure gebildete Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, so bildet sich ein, wenn auch in seiner Nuance etwas stumpferes, so doch gut ziehendes, Baumwolle grünblau anfärbendes Product, welches grüner als Azurin G ist.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 38802 und 40571 zur Darstellung blauer, direct färbender Farbstoffe, darin bestehend, dass man Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther auf die durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren R und G des Patentes Nr. 3229 zu erhaltende Dioxynaphtalinmonosulfosäure R und G einwirken lässt.

Nr. 53666. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel (Schweiz).

Vom 2. Februar 1890.

Die Diazoverbindung des Primulins zersetzt sich beim Kochen der sauren Lösung nur sehr langsam, ohne dass brauchbare Producte entstehen. Schneller geht dagegen die Zersetzung in ammoniakalischer Lösung vor sich; die letztere färbt sich hierbei braunroth und beginnt schon in der Kälte ziemlich lebhaft Stickstoff zu entwickeln; beim Aufkochen findet dann unter Schäumen die glatte Ueberführung in den neuen Farbstoff statt.

Derselbe besitzt die werthvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle nach gewöhnlicher Methode mit goldgelber, dem Auramin ähnlicher Nuance anzufärben.

Bei Gegenwart kaustischer oder kohlensaurer Alkalien zersetzt sich die Diazoverbindung des Primulins ebenfalls schnell, aber unter Bildung unbrauchbarer, bräunlicher Substanzen.

Zur Darstellung des neuen Farbstoffes löst man z. B. 50 kg Primulin in 1000 Liter Wasser und diazotirt unter Zusatz von 30 kg Salzsäure (20,5° B.) mit 7 kg Natriumnitrit. Zur fertig gebildeten Diazoverbindung fügt man nun 30 kg Salmiakgeist (25° B.).

Nach etwa 12 stündigem Stehen kocht man auf und scheidet nach Beendigung des Schäumens aus der dunkelgelben Lösung den Farbstoff mit Kochsalz ab.

Derselbe bildet, gepresst und getrocknet, ein hellbraunes, in Wasser leicht mit gelber Farbe lösliches Pulver.

Der Farbstoff löst sich nur wenig in kochendem Alkohol; die Lösung zeigt grüne Fluorescenz. In kochendem Eisessig ist er kaum löslich, in Benzol und Aether ganz unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure geht er mit braungelber Farbe in Lösung und wird beim Eingiessen in Wasser wieder unverändert abgeschieden. Der Farbstoff lässt sich noch diazotiren und gebraucht hierzu ungefähr die Hälfte von dem Nitrit, welches nöthig war, um das angewendete Primulin in seine Diazoverbindung überzuführen. Der Farbstoff dürfte daher durch Zusammentritt zweier Molecüle Primulin unter Regenerirung einer Amidogruppe entstanden sein.

Von dem Primulin unterscheidet sich der neue Farbstoff einmal durch die viel rothstichigere Nuance, dann durch seine Eigenschaft, von Alkalien braunroth gefärbt zu werden, welche Färbung aber beim Verdünnen der Lösung wieder in Gelb übergeht.

Eine genauere Aufklärung über die Constitution des Farbstoffes

kann zur Zeit nicht gegeben werden. Aus seinen Eigenschaften lässt sich nur auf die Anwesenheit einer freien Amidogruppe auf 2 Mol. in Reaction getretenen Primulins schliessen; man könnte daher den Farbstoff vielleicht als eine Amidoazoverbindung betrachten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben, ungebeizte Baumwolle färbenden Farbstoffes durch Behandlung der Diazoverbindung des Primulins mit Ammoniak.

Nr. 53799. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 1. April 1890.

Diejenigen Azofarbstoffe, welche aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens einerseits und derjenigen Amidonaphtolsulfosäure, welche man beim Verschmelzen der β-Naphtylamindisulfosäure G mit Aetznatron erhält, andererseits darzustellen sind und ungebeizte Baumwolle rothstichig schwarz färben, zeigen die Eigenschaft, auf der Faser durch Natriumnitrit in Diazoverbindungen überzugehen, welche weiterhin mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu intensiv blauen oder schwarzen Azofarbstoffen combinirt werden können.

Das Verfahren zur Erzeugung solcher Farbstoffe besteht darin, dass man beispielsweise mit Diaminschwarz BN, dem Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Amidonaphtolsulfosäure G, gefärbte Stränge zunächst in ein kaltes, schwach saures Nitritbad eintaucht. Nach kurzer Zeit zeigen die zuerst rothstichig blauen Stränge eine rein grünblaue Nuance, welche der Diazoverbindung des Farbstoffes eigenthümlich ist.

Bringt man sie nach vorherigem guten Spülen in ein alkalisches kaltes Bad von β-Naphtol, so nehmen sie eine tief blauschwarze Farbe an. Die Tiefe der Färbung übersteigt das Doppelte der ursprünglichen Färbung; die Nuance ist bedeutend blaustichiger und die Echtheit gegen Alkali und Säure fast absolut.

Folgende Tabelle enthält die Farbentöne der aus Diaminschwarz BN gewonnenen Farbstoffe, und zwar in Spalte 2 die Farbe der Diazoverbindung des Farbstoffes, in Spalte 3 die Farbe des fertigen combinirten Azofarbstoffes. Ersetzt man das im Diaminschwarz enthaltene Benzidin durch Diamidostilben, so erhält man ähnliche, bei Anwendung von Tolidin oder Dianisidin grünere Farbentöne.

Die Kuppelungen der Phenol- und Amidophenolkörper werden in alkalischer, die der Amine in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Diaminschwarz BN diazotirt und combinirt mit folgenden Verbindungen	Der fertig combinirte Azofarbstoff färbt	
	bei Anwendung schwächerer Ausfärbungen von Diaminschwarz	bei Anwendung stärkerer Ausfärbungen von Diaminschwarz
Phenol	grünblau	bläulich schwarz
Resorcin	stumpf grün	grünschwarz
Salicylsäure	grünblau	blauschwarz
m-Phenylendiamin	stumpf graugrün	grünschwarz
α-Naphtol	röthlich blau	violettschwarz
α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure (Piria)	blau	blauschwarz
α_1-α_3-Naphtolmonosulfosäure (Cleve-Laurent)	blau	blauschwarz
α_1-α_4-Naphtolmonosulfosäure (Schöllkopf)	blau	blauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf)	röthlich blau	röthlich schwarz
α-Naphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 45776)	blau	blauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 38281)	blau	blauschwarz
β-Naphtol	grünblau	blauschwarz
β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer)	röthlich blau	röthlich schwarz
β_1-β_2-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	blau	blauschwarz
β_1-β_4-Naphtolmonosulfosäure F	grünblau	blauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure R	grünblau	blauschwarz
β-Naphtoldisulfosäure G	röthlich blau	röthlich schwarz
β-Naphtoldisulfosäure F	grünblau	blauschwarz
α-Naphtolcarbonsäure	grünblau	blauschwarz
α-Naphtolcarbonsulfosäure	rothblau	violettschwarz
β-Naphtolcarbonsäure	grünblau	blauschwarz
β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°)	grünblau	blauschwarz
β-Naphtolcarbonsulfosäure (aus der bei 216° schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure)	grünblau	blauschwarz
α_1-α_4-Dioxynaphtalin	blau	blauschwarz
α_1-β_1-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon)	rothblau	röthlich schwarz
β-Dioxynaphtalin (aus Bayer'scher Säure)	röthlich blau	röthlich schwarz
β_1-β_4-Dioxynaphtalin	blau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Schöllkopf)	rothblau	violettschwarz
Dioxynaphtalindisulfosäure (Schöllkopf)	rothblau	violettschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonosulfosäure F	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalindisulfosäure (aus Naphtoltrisulfosäure)	grünblau	blauschwarz
α-Naphtylamin	stumpf rothblau	schwarz
α-Naphthionsäure	röthlich blau	schwarz
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve-Laurent)	röthlich blau	schwarz
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Schöllkopf)	blau	blauschwarz
β-Naphtylamin	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphthionsäure (Brönner)	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	grünblau	blauschwarz
Aethyl-β-naphtylaminmonosulfosäure F	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylamindisulfosäure R	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylamindisulfosäure G	rothblau	röthlich schwarz
β-Naphtylamindisulfosäure F	blau	schwarz
β_1-β_4-Amidonaphtol	blau	schwarz
α_1-β_1-Amidonaphtoläther	röthlich blau	röthlich schwarz

Diaminschwarz BN diazotirt und combinirt mit folgenden Verbindungen	Der fertig combinirte Azofarbstoff färbt	
	bei Anwendung schwächerer Ausfärbungen von Diaminschwarz	bei Anwendung stärkerer Ausfärbungen von Diaminschwarz
Amidonaphtolmonosulfosäure G	grünblau	blauschwarz
Amidonaphtolmonosulfosäure (aus sulfonirter Dahl'scher β-Naphtylaminmonosulfosäure)	rothblau	violettschwarz

Einige dieser Farbstoffe enthalten noch Amidogruppen und lassen sich auf der Faser nochmals diazotiren und mit Phenolen, Aminen u. dergl. combiniren. Es folgen einige Beispiele (vergl. die Darstellungsweise der voraufgehenden Tabelle):

	Diazoverbindung als Zwischenstufe	Zweifach combinirter Azofarbstoff
Der mit Hülfe von m-Phenylendiamin erhaltene Farbstoff weiter diazotirt und gekuppelt mit m-Phenylendiamin . . .	grünblau	blauschwarz
mit β-Naphtol	blau	schwarz
ebenso der mit α-Naphtylamin erhaltene Farbstoff weiter mit α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure	röthlich blau	schwarz
mit β-Naphtol	grünblau	blauschwarz
der mit α_1-β_1-Amidonaphtoläther erhaltene Farbstoff weiter mit β-Naphtol	grünblau	blauschwarz
der mit Amidonaphtolsulfosäure G erhaltene Farbstoff mit Amidonaphtolsulfosäure G	blau	blauschwarz

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser durch auf einander folgende Behandlungen von Baumwolle, welche mit Farbstoffen aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens und der Amidonaphtolsulfosäure G vorgefärbt ist, mit schwach sauren Lösungen von Natriumnitrit und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Nr. 53935. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden gelben Azofarbstoffen aus den geschwefelten Condensationsproducten des p-Toluidins.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. April 1889.

Die verschiedenen schwefelhaltigen Derivate des p-Toluidins, wie solche durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin erhalten werden

(Patent Nr. 35790, Ber. 22, 422 u. ff. etc.), eignen sich vorzüglich zur Darstellung schöner grüngelber, direct färbender Azofarbstoffe. Dieselben entstehen, wenn man die Diazoverbindungen bezw. diejenigen der Sulfosäuren genannter Toluidinderivate auf die sich von ihnen ableitenden Sulfosäuren einwirken lässt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Gruppe neuer Farbstoffe ist im Allgemeinen folgendes:

Man lässt die Diazoverbindungen der sogenannten Thio-p-toluidine bezw. ihrer Sulfosäuren in eine essigsaure Lösung der Thio-p-toluidinsulfosäuren bezw. des Primulins einlaufen, lässt mehrere Tage bei 20 bis 30° stehen und erwärmt allmälig auf 60 bis 80° und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis sich eine Probe nach dem Aufkochen in Soda mit rein gelber Farbe löst. Es wird dann aufgekocht, mit Soda neutralisirt und der Farbstoff auf übliche Weise isolirt.

Beispiel:

Farbstoff aus Thio-p-toluidin vom Schmelzpunkt 191° und dessen Sulfosäure.

31 kg des bei 191° schmelzenden Thio-p-toluidins werden in Form ihres schwefelsauren Salzes mit ca. 10 kg Nitrit bei 30 bis 40° diazotirt.

Die erhaltene Diazoverbindung wird in eine essigsaure Lösung von 25 kg Thio-p-toluidinsulfosäure (dargestellt durch Sulfuriren des bei 191° schmelzenden Thio-p-toluidins mit rauchender Säure) eingetragen.

Es entsteht zunächst ein schmutzig grauschwarzer Niederschlag; unter fortwährendem Rühren wird die Temperatur auf 20 bis 30° erhöht und nach zwei Tagen auf 60 bis 70° gesteigert. Die schmutzigschwarze Farbe des Niederschlages geht allmälig in ein rothes Orange über.

Löst sich eine Probe nach dem Aufkochen in Soda mit rein gelber Farbe, so wird die ganze Masse zum Kochen erhitzt, mit Soda neutralisirt und auf übliche Weise der Farbstoff durch Aussalzen isolirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle grüngelb.

Auf der Faser kann er nicht diazotirt werden.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Thio-p-toluidin vom Schmelzpunkt 191° durch die unten aufgeführten Componenten, die Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° durch das sogenannte Primulin, so erhält man folgende Resultate:

1. Thio-p-toluidin, Schmelzpunkt 191°, auf Primulin, etwas rothstichiges Gelb;
2. Sulfosäure des Thio-p-toluidins, Schmelzpunkt 191°, auf Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, schönes, klares Grüngelb;
3. Sulfosäure des Thio-p-toluidins, Schmelzpunkt 191°, auf Primulin, grüngelb;

4. Primulinbasis auf Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, grüngelb;
5. Primulinbasis auf Primulin, rothstichiges Gelb;
6. Primulin auf die Sulfosäure des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, gelb;
7. Primulin auf Primulin, gelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber, direct färbender Azofarbstoffe aus den geschwefelten Derivaten des Thio-p-toluidins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° und der Primulinbasis und deren Sulfosäuren auf die Sulfosäuren des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° und der Primulinbasis, des sogenannten Primulins, einwirken lässt.

Nr. 53938. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dehydrothio-p-toluidin.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 10. December 1889.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 35790 erhält man bekanntlich das Dehydrothio-p-toluidin in sehr mangelhaften Ausbeuten und stark verunreinigt mit anderen Basen, namentlich auch mit solchen, welche bei der Alkylirung sich als untauglich zur Bildung der Thioflavine erwiesen haben.

Ein für letzteren Zweck sehr geeignetes Basengemenge erhält man, wenn man die Einwirkung des p-Toluidins auf Schwefel bei Temperaturen über 180° C. unter Zusatz von Naphtalin oder eines ähnlich wirkenden Verdünnungsmittels vornimmt und dabei die Schwefelmenge gegenüber der Angabe des Patentes Nr. 35790 verdoppelt.

Es gelingt auf diese Weise, sowohl die Bildung des Merz und Weith'schen Thio-p-toluidins, als der Primulinbase, fast vollständig zu vermeiden. Das letztere Product, welches bekanntlich (Patent Nr. 50525) beim Schmelzen von einem Aequivalent p-Toluidin mit zwei Aequivalenten Schwefel, jedoch ohne Naphtalinzusatz gebildet wird, ist chemisch scharf von dem bei vorliegendem Verfahren resultirenden verschieden, indem die neue Base in starker Säure (z. B. 50 proc. Schwefelsäure) und in Alkohol vollkommen löslich ist. Das erzielte Product besteht zum grössten Theil (ca. 70 Proc.) aus dem Dehydrothiotoluidin (vom Schmelzpunkt 191° C.). Der Rest besteht aus Basen, welche in ihren Eigenschaften letzterem Körper gleichen, jedoch amorph sind.

Bei der Darstellung verfährt man folgendermaassen: 107 kg p-Toluidin werden mit 100 kg Naphtalin und 60 kg Schwefel langsam auf 180° C. erhitzt und die Temperatur allmälig bis auf 210° C. gesteigert. Es entweicht sehr gleichmässig Schwefelwasserstoff. Die

Reaction ist beendet, sobald kein unangegriffenes Toluidin mehr nachweisbar ist. Man lässt die Schmelze alsdann erkalten und kocht mit 30- bis 40 proc. Schwefelsäure, worin das entstandene Thiotoluidin leicht löslich ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich auf der Oberfläche eine feste Schicht ab, welche aus Naphtalin und einer kleinen Menge von Verunreinigungen besteht. Das Naphtalin wird nach mehrmaligem Gebrauch durch Destillation gereinigt. Die Lösung ist gelb und vollkommen durchsichtig. Sie liefert unmittelbar durch Erhitzen mit Methylalkohol in glatter Weise Thioflavin. Will man die Thiobasen abscheiden, so verdünnt man die schwefelsaure Lösung stark mit Wasser und neutralisirt mit Soda.

Das Naphtalin bewirkt in diesem Verfahren nicht nur einen gleichmässigen und sicheren Verlauf der Reaction als Verdünnungsmittel und Regulator der Temperatur, welche 210° C. nie überschreitet, es wirkt auch als Reinigungsmittel, indem es der gelösten Schmelze alle Verunreinigungen entzieht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines aus Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191° C.) und ähnlichen, in starken Säuren löslichen Körpern bestehenden Gemenges von geschwefelten Basen, indem p-Toluidin mit Schwefel im Verhältniss von annähernd ein zu zwei Aequivalenten bei Gegenwart von Naphtalin auf 180 bis 210° C. erhitzt wird.

Nr. 53986. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, Baumwolle direct färbender Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 6. December 1888.

Ersetzt man in den Patenten Nr. 28753, 35615, 39096, 41095, 41362, 43125, 40954, 41761, 42771 und 43169 die daselbst genannten Basen Benzidin und Tolidin durch Diamidophenyltolyl und combinirt die daraus erhaltene Tetrazoverbindung mit den in den obigen Patenten genannten Naphtylaminsulfosäuren oder den Alkylderivaten derselben, so entstehen rothe Azofarbstoffe, welche die Baumwolle direct färben. Zur Erläuterung des Verfahrens sollen folgende Beispiele dienen:

1. Diamidophenyltolyl + Naphthionsäure.

20 kg Diamidophenyltolyl oder die entsprechende Menge des Chlorhydrates oder Sulfates werden mit Salzsäure und Natriumnitrit in die Tetrazoverbindung des Phenyltolyls umgewandelt und diese mit 55 kg naphthionsaurem Natron in wässeriger, alkalischer oder essigsaurer

Lösung combinirt. Nach einigem Stehen wird der Farbstoff aufgekocht, ausgesalzen, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle im Seifenbade direct roth.

2. Diamidophenyltolyl + β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner.

Ersetzt man in Beispiel 1. die dort angegebene Menge Naphthionsalz durch das Natronsalz der Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure, so erhält man einen Farbstoff, welcher ebenfalls Baumwolle direct roth färbt.

3. Diamidophenyltolyl + Naphthionsäure + α-Naphtolsulfosäure.

10 kg Diamidophenyltolyl werden zunächst mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt.

Die so erhaltene Lösung lässt man in eine Lösung von 12 kg trockenem Natriumnaphthionat und 32 kg essigsaurem Natron in 900 Liter Wasser einlaufen. Dabei entsteht ein Zwischenproduct, welches bei der Combination mit α-Naphtolsulfosäure einen Farbstoff liefert, welcher Baumwolle direct braunviolett färbt.

4. Diamidophenyltolyl + β-Naphtylamindisulfosäure R + β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner).

10 kg Diamidophenyltolyl werden diazotirt und zunächst mit 17,5 kg β-naphtylamindisulfosaurem Natron combinirt. Nach beendigter Reaction bringt man das erhaltene Product in eine Lösung von 14 kg β-naphtylaminsulfosaurem Natron in 500 kg Wasser, kocht den erhaltenen Farbstoff auf, filtrirt denselben ab und trocknet ihn.

5. Diamidophenyltolyl + Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure.

10 kg Diamidophenyltolyl werden mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 26 kg methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosaurem Natron in 800 Liter Wasser einfliessen. Nach einiger Zeit kocht man auf, salzt aus, filtrirt und trocknet den Farbstoff. Derselbe färbt Baumwolle direct blauroth.

Das Diamidophenyltolyl wird in der Weise dargestellt, dass man aus o-Toluidin, Nitrobenzol und Aetznatron zuerst ein Condensationsproduct darstellt, welches sich durch alkalische Reductionsmittel in Benzolhydrazotoluol überführen lässt. Letzteres geht mit Säuren durch moleculare Umlagerung in Diamidophenyltolyl über.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung rother, die Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man in den durch die Patente Nr. 28753, 35613, 39096, 41095, 41362, 43125,

41761, 42021, 42771 und 43169 geschützten Verfahren dasjenige Diamidophenyltolyl, welches sich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 52839 herstellen lässt, an die Stelle der in jenen Patenten genannten Basen Benzidin, Tolidin und Diamidodixylyl setzt und 1 Mol. der aus dem Diamidophenyltolyl dargestellten Tetrazoverbindung combinirt mit:

1. 2 Mol. Naphthionsäure,
2. 1 „ Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 40571) und 1 Mol. Naphthionsäure,
3. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R und 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner),
4. 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther),
5. 2 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
6. 2 „ Aethyl-β-naphtyl-δ-monosulfosäure,
7. 2 „ α-Naphtylamin-α-sulfosäure (Laurent),
8. 2 „ β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (Dahl),
9. 2 „ α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Patent Nr. 40571),
10. 2 „ β-Naphtylamindisulfosäure R,
11. 1 „ Naphthionsäure und 1 Mol. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner),
12. 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
13. 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
14. 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R und 1 Mol. β-Naphtylamin,
15. 1 „ β-Naphtylamindisulfosäure R und 1 Mol. Naphthionsäure,
16. 1 „ α-Naphtylamin-δ-disulfosäure und 1 Mol. β-Naphtylamin,
17. 1 „ α-Naphtylamin-δ-disulfosäure und 1 Mol. α-Naphtylamin,
18. 2 „ β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure,
19. 1 „ β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und 1 Mol. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Nr. 54084. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen Disazofarbstoffes.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. Juli 1889.

Die β-Naphtol-γ-disulfosäure (Patent Nr. 36491) vereinigt sich mit Tetrazodiphenyl nur bis zur Bildung eines Productes, welches dem von Schultz (Ber. 17, 461) beschriebenen Zwischenkörper analog ist und eine freie Diazogruppe enthält, selbst wenn man zwei Aequivalente oder mehr dieser Säure mit einem Aequivalent Tetrazodiphenyl zusammenbringt. Lässt man hierauf ein Aequivalent Phenol einwirken,

so bildet sich ein Azofarbstoff, der in Folge seiner trüben Farbe und grossen Unbeständigkeit keinen Werth besitzt. Wenn man jedoch das basische Natronsalz dieses Körpers mit ätherschwefelsauren Salzen oder Halogenalkylen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man gegen Säuren und Alkalien gänzlich unempfindliche, prachtvoll gelbrothe Farbstoffe, welche die technisch neue Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle wie Wolle und Seide in saurem, neutralem oder alkalischem Bade echt roth zu färben.

Durch diese hervorragenden Eigenschaften sind diese neuen Farbstoffe allen bisher dargestellten rothen Benzidinfarben weit überlegen, deren Säureunechtheit sich aus ihrer basischen Natur als Naphtylaminderivate erklärt, während aus den Naphtolen und deren Sulfosäuren bisher nur violett bis blau färbende Derivate erhalten werden konnten.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise:

18,4 kg Benzidin werden diazotirt und die Tetrazoverbindung zu einer kalt gehaltenen Lösung von 40 kg β-naphtol-γ-disulfosaurem Natron gebracht. Nach kurzem Stehen setzt man 10 kg Phenol zu und wärmt an, bis alles in Lösung gegangen ist; man salzt aus und filtrirt. Der Niederschlag wird in 200 Liter Wasser, 200 kg Alkohol und 4,5 kg Natronhydrat gelöst, 12 kg Bromäthyl hinzugegeben und in geschlossenem Gefäss 24 Stunden auf 60° C. erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Farbstoff in glänzenden Krystallen ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines scharlachrothen Farbstoffes, indem man ein basisches Salz desjenigen Körpers, welcher nach dem durch Patent Nr. 40954 geschützten Verfahren durch Combination mit 1 Mol. β-Naphtol-γ-disulfosäure und 1 Mol. Phenol entsteht, mit Aethylhalogen oder -sulfat erhitzt.

Nr. 54112. Cl. 22. Verfahren zur Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin.

Dr. Robert Hirsch in Berlin.

Vom 24. Juli 1889.

Wird ein Gemenge von Nitrobenzol und Orthonitrotoluol in molecularen Verhältnissen bei Gegenwart von Alkohol und Natronlauge der Reduction mit Zinkstaub unterworfen, so ist das Endproduct der Reaction ein Gemenge von Hydrazobenzol, Hydrazotoluol und Methylhydrazobenzol. Als Zwischenproducte treten — neben den symmetrischen Verbindungen — Methylazoxybenzol und Methylazobenzol auf.

Das Methylhydrazobenzol unterscheidet sich von seinem niederen und höheren Homologen durch den niedrigeren Schmelzpunkt, der bei ca. 95° liegt, und durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol. Lässt

man das durch alkalische Reduction von 47 g Nitrobenzol und 53 g Nitrotoluol in 500 g Alkohol erhaltene Product erkalten und trennt man die auskrystallisirte Hydrazoverbindung von der Mutterlauge, so wird aus letzterer durch Wasserzusatz das ziemlich reine Methylhydrazobenzol gefällt, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol unter Einleiten von Schwefelwasserstoff gereinigt wird. Da es sich indessen ausserordentlich schnell zu dem in Alkohol leicht löslichen Methylazobenzol oxydirt und eine scharfe Trennung von seinen Homologen nicht gelingt, ist es zweckmässiger, nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Behandeln mit Salzsäure umzulagern, Benzidin und dessen Homologe als Sulfate zu fällen und die drei Basen in folgender Weise zu trennen: 15 kg des durch das oben beschriebene Verfahren erhaltenen Basengemisches werden in 1000 Liter Wasser aufgekocht und von ungelöster Base siedend heiss filtrirt. Der Rückstand, nochmals mit 400 Liter Wasser ausgekocht, ist reines Tolidin (ca. 2,5 kg).

Die vereinigten Lösungen der ersten und zweiten Kochung werden auf 25° abgekühlt, und es wird von der dadurch erhaltenen Ausscheidung, welche mit *A* bezeichnet wird, abfiltrirt. Das Filtrat wird mit ca. 1,5 kg Schwefelsäure gefällt; der Niederschlag *B* besteht zu etwa 85 Proc. aus dem Sulfat von Methylbenzidin und zu ca. 15 Proc. aus Benzidinsulfat. Er wird von der Lösung abfiltrirt, letztere mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt und wieder zu einer zweiten und dritten Auskochung der Ausscheidung *A* in gleicher Weise wie oben benutzt. Bei einer vierten Auskochung giebt die erkaltete und filtrirte Lösung nicht mehr auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort einen reichlichen pulverigen, sondern erst nach einigen Secunden einen geringen schimmernden Niederschlag als Zeichen, dass der Rückstand (ca. 2,5 kg) reines Benzidin ist.

Die vereinigten Niederschläge *B* werden mit 3,5 kg Aetznatron und 400 kg Wasser dreimal ausgekocht. Benzidin bleibt wesentlich ungelöst, und aus den drei Krystallisationen werden ca. 8,5 kg Methylbenzidin rein erhalten.

Da die Basengemische nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben, ist es nothwendig, die Wassermengen zu variiren; im Allgemeinen empfiehlt es sich, um so weniger Wasser anzuwenden, je mehr Tolidin die Mischung enthält. Ein Vorversuch im Kleinen giebt darüber leicht Aufschluss.

Methylbenzidin krystallisirt aus Wasser in schimmernden Blättchen. Unter Wasser schmelzen dieselben bei ca. 90° zu einem gelben Oel, das bei 82° wieder fest wird. Benzidin schmilzt erst bei 99,5° und wird bei 95° fest. Beim Krystallisiren der heiss gesättigten Lösung von Methylbenzidin scheidet dieses sich daher zunächst als milchige Trübung aus.

Die folgende Tabelle zeigt seine Verschiedenheit von Benzidin und Tolidin:

	Benzidin	Methylbenzidin	Tolidin
Schmelzpunkt	123°	113 bis 115°	126,5°
Schmelzpunkt in Wasser . .	99,5	90	bleibt fest
1 Thl. braucht zur Lösung: heisses Wasser	95	ca. 100	300
1 Thl. braucht zur Lösung: kaltes Wasser	2500	650	7000
Diacetylverbindung: Schmelzpunkt	317°	310°	306°
Diacetylverbindung: löslich in Theilen Eisessig	12	6	6
Benzylidenverbindung: Schmelzpunkt	227°	217°	149°
Krystallisirt aus Alkohol in .	wolkigen Flocken	gelb schimmernden Blättchen	langen Nadeln
Kalte wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure	schwache schimmernde Trübung	starker flockiger Niederschlag	bleibt klar.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin, darin bestehend, dass man aus dem Basengemisch das Benzidin und Methylbenzidin durch Auskochen mit Wasser auszieht, aus der erkalteten Lösung dieser beiden Basen nach dem Filtriren durch Zusatz von Schwefelsäure den grössten Theil des Methylbenzidins als Sulfat abscheidet, und aus dieser letzteren Ausscheidung das Methylbenzidin durch Kochen mit verdünnter Natronlauge gewinnt.

Nr. 54116. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 25. October 1889.

Durch Einwirkung von Diazobenzol und dessen Homologen, sowie deren Sulfosäuren auf Naphtolsulfosäuren erhält man bekanntlich orangefarbene bis gelbrothe Azofarbstoffe.

Wenn man nun auf diejenige Dioxynaphtalinsulfosäure, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, die obigen Diazoverbindungen einwirken lässt, erhält man prachtvolle fuchsinrothe Farbstoffe von grosser Klarheit, welche als Ersatz für Säurefuchsin sehr gut geeignet sind und sich durch grosse Lichtechtheit auszeichnen. Dem Säurefuchsin am nächsten stehen die aus Diazotoluol und Diazoanisol darstellbaren Farbstoffe.

Die hier verwendete Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ist neu und unterscheidet sich scharf von denjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche durch Weitersulfuriren der Dioxynaphtaline erhalten werden, speciell von der in dem Patent Nr. 51934 beschriebenen, sich von

einem α-Dioxynaphtalin ableitenden α-Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch ihre Beständigkeit.

Während es z. B. in dem Patent Nr. 41934 von jener α-Dioxynaphtalinsulfosäure heisst:

> „Eine nähere Charakterisirung der Mono- und Disulfosäure des Dioxynaphtalins scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit der Säure selbst und ihrer Salze",

ist die neue Säure sehr beständig und kann als saures Natronsalz gut krystallisirt erhalten und charakterisirt werden.

Aber auch durch die sich von ihr ableitenden Farbstoffe unterscheidet sie sich charakteristisch von letzterer Art von Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Während sie zu sehr lichtechten werthvollen Farbstoffen führt, liefern sämmtliche Dioxynaphtalinsulfosäuren, die durch Weitersulfuriren von Dioxynaphtalinen erhalten werden, nur sehr lichtunechte werthlose Farbstoffe.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe ist folgendes: Man lässt die Diazoverbindungen der Amine in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung der Dioxynaphtalinsulfosäure einfliessen, oder besser, man bringt die Componenten in essigsaurer Lösung zusammen und macht dann mit Soda alkalisch.

Von technischem Werth haben sich bisher die Farbstoffe aus Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilin- bezw. Toluidinsulfosäuren erwiesen.

Alle diese Farbstoffe zeigen in ihrer Nuance nur geringe Unterschiede; sie färben sämmtlich mehr oder weniger gelblich oder bläulich fuchsinroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von fuchsinrothen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilin- und Toluidinmonosulfosäuren auf diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure einwirken lässt, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patents Nr. 40571 gewonnen wird.

Nr. 54154. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus Diamidoditoluylenoxyd.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 51570 vom 24. April 1889.

Vom 12. Mai 1889.

In dem Patente Nr. 51570 ist eine Reihe neuer, äusserst werthvoller Tetrazofarbstoffe beschrieben, welche sich von dem Diamidodiphenylenoxyd ableiten.

Es hat sich nun gezeigt, dass die sich von dem nächst höheren

Homologen des Diamidodiphenylenoxyds, dem Diamidoditoluylenoxyd, welches sich nach dem Patent Nr. 50140 leicht aus der Orthotolidinsulfosäure durch Verschmelzen mit kaustischem Alkali erhalten lässt, ableitenden Farbstoffe in gleicher Weise ein hohes technisches Interesse beanspruchen, da diese Producte blauer als die entsprechenden Tolidinfarben färben. Dieselben sind jedoch etwas gelber als die Diamidodiphenylenoxydfarbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Gruppe direct ziehender Farbstoffe lehnt sich naturgemäss an das aller direct färbenden Farbstoffe, im Speciellen an das des Hauptpatentes an.

Beispiel I.

1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd + 2 Mol. α-Naphtylamin sulfirt.

Eine Lösung der Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd von 10 kg Nitritgehalt wird in eine salzsaure Lösung von 20 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Nach Zusatz von essigsaurem Natron wird nach 24stündigem Stehen auf 80° erwärmt, mit Salzsäure angesäuert und abfiltrirt. Der abgeschiedene, unlösliche Farbstoff wird auf bekannte Weise durch Eintragen in 3 Thle. Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt wasserlöslich gemacht.

Das so erhaltene Product färbt stumpf blauroth.

Beispiel II.

1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd + 2 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure (Nevile-Winther).

Eine 10 kg Nitritgehalt entsprechende Lösung von Tetrazoditoluylenoxyd wird in eine essigsaure Lösung von 40 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wird auf 80° erwärmt und mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Der so erhaltene Farbstoff färbt blauer als der entsprechende Tolidinfarbstoff, welcher im Handel unter dem Namen Benzopurpurin 4 B bekannt ist.

Bei Ersetzung der α-Naphthionsäure (Nevile-Winther) durch die unten aufgeführten Amidosäuren erhält man folgende Resultate:

α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve) lebhaftes Braunroth,

β-Naphtylamin-β-monosulfosäure lebhaftes Roth,

β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure feuriges Blauroth,

α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) lebhaftes Roth.

Beispiel III.

1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd + 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure (α_1-α_2).

Eine Lösung von Tetrazoditoluylenoxyd von 10 kg Nitritgehalt lässt man in eine alkalische Lösung von 20 kg α-Naphtolmonosulfosäure einlaufen.

Der Farbstoff bildet sich sofort, ist in alkalischer Lösung roth und

färbt röther als der entsprechende Farbstoff aus Tolidin, das sogenannte Azoblau.

Bei Anwendung der unten aufgeführten Componenten erhält man mit:

Salicylsäure Gelb,

β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) Bordeaux,

β-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) Röthlichblau,

β-Naphtoldisulfosäure R Röthlichblau,

Dioxynaphtalinsulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) Grünblau,

Dioxynaphtalinmonosulfosäure G aus G-Salz Blau.

Beispiel IV.

1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd + 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve) und 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure (Piria).

Eine Lösung der Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd von 10 kg Nitritgehalt wird in eine essigsaure Lösung von 32 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve) eingetragen.

Das nach einigem Stehen gebildete sogenannte Zwischenproduct wird in eine alkalische Lösung von 50 kg α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) eingetragen. Der Farbstoff bildet sich sofort; er färbt bordeauxartig.

Bei Ersetzung der oben angewendeten Naphthionsäure bezw. Naphtolsulfosäure durch die unten aufgeführten Componenten gelangt man zu folgenden Resultaten:

	α-Naphtylaminmonosulfosäure (Nevile-Winther)	Salicylsäure	α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2)
m-Toluylendiaminsulfosäure . . .	roth	orange	braun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve)	lebhaft blauroth	rothorange	bordeaux
β-Naphtylaminmonosulfosäure (δ-Säure)	lebhaft blauroth	rothorange	bordeaux
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	blauroth	gelborange	bordeaux
Phenol	gelbroth	gelb	braun
β-Naphtylamindisulfosäure R . . .	lebhaft roth	gelborange	bordeaux
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G aus G-Salz, Patent Nr. 3229 . .	rothbraun	braun	bordeaux
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	rothbraun	gelb	bordeaux

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe aus Diamidoditoluylenoxyd, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd einwirken lässt:

a) auf 2 Mol. eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren:

α-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve u. Nevile-Winther),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) und F-Säure,
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Salicylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R,
Dioxynaphtalinsulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571),
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus G-Salz (Patent Nr. 3229);

b) auf 1 Mol.:

α-Naphtylaminmonosulfosäure (Nevile-Winther),
Salicylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (α_1-α_2),

zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Mol. der folgenden Amine oder Phenole:

m-Toluylendiaminsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus G-Salz (Patent Nr. 3229),
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571.

2. Ueberführung des im Anspruch 1. genannten spritlöslichen Farbstoffes aus 1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd und 2 Mol. α-Naphtylamin in einen wasserlöslichen, durch Behandlung mit sulfurirenden Mitteln.

Nr. 54314. Cl. 8. Verfahren zum Drucken mit den gelben bis orangerothen Farbstoffen aus Dioxyweinsäure und Hydrazinen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. Januar 1890.

Durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf Hydrazine und deren Sulfosäuren erhält man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 34294 gelbe bis orangerothe Farbstoffe.

Die Inhaberin jenes Patentes bringt von diesen Farbstoffen ein Product unter dem Namen „Tartrazin" in den Handel; es ist dies das Einwirkungsproduct von Dioxyweinsäure auf 2 Mol. Phenylhydrazinsulfosäure.

Die Anwendung dieser Farbstoffe beschränkt sich ausschliesslich auf das Färben von Wolle und Seide.

Diejenigen Farbstoffe, welche sich von den einfachen Hydrazinen ableiten, sind bisher für werthlos gehalten worden und haben keine Verwendung gefunden.

Wir haben nun gefunden, dass gerade diese Producte ein besonderes Interesse beanspruchen, da sie, mit einem Chromsalz gedruckt, einen festen und beständigen Lack bilden, der sie zu Druckzwecken sehr geeignet macht.

Diese Beobachtung schliesst sich enge an unsere Ausführungen im Patente Nr. 51504 und dessen Zusatzpatent an, in welchem wir auf den Werth der Carboxylgruppe im Farbstoffmolecül für Zwecke des Zeugdruckes hingewiesen haben.

Das Verfahren zum Druck mit diesen Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf zwei gleiche oder verschiedene Molecüle von Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- und β-Naphtylhydrazin erhalten werden, ist folgendes:

Man druckt mit einer Druckpaste aus:

775 kg der üblichen Stärkeverdickung,
150 „ Farbstoff in 20 Proc. Paste und
75 „ essigsaures Chrom.

Die Weiterbehandlung ist die gleiche, wie bei den Alizarinfarbstoffen, es wird gedämpft, gewalzt und geseift.

Für dieses Druckverfahren sind die Producte der Patentschrift Nr. 34294, welche sich von Hydrazinsulfosäuren ableiten, nicht verwendbar, dieselben sind für den Zeugdruck werthlos.

Man erzielt folgende Farbentöne mit der Combination von Dioxyweinsäure und

2 Mol. Phenylhydrazin: ein Gelb,
2 „ Tolylhydrazin: ein rothstichiges Roth,
2 „ Xylylhydrazin: ein Gelborange,
2 „ α-Naphtylhydrazin: ein Rothbraun,
2 „ β-Naphtylhydrazin: ein stumpfes Roth,
1 „ Phenylhydrazin + 1 „ Tolylhydrazin } ein rothstichiges Gelb,
1 „ Phenylhydrazin + 1 „ Xylylhydrazin } ein rothstichiges Gelb,
1 „ Tolylhydrazin + 1 „ Xylylhydrazin } ein rothstichiges Gelb.
1 „ Phenylhydrazin + 1 „ α-Naphtylhydrazin } ein Braungelb,

1 Mol. Phenylhydrazin
1 „ β-Naphtylhydrazin } ein stumpfes Roth,
1 „ α-Naphtylhydrazin
1 „ β-Naphtylhydrazin } ein Gelbbraun.

Das Wesen unserer Erfindung besteht somit darin, für obige längst bekannte Farbstoffe eine technische Verwerthbarkeit aufgefunden zu haben.

Patentanspruch: Verfahren zum Druck mit den gelben bis orangerothen Farbstoffen der Patentschrift Nr. 34294 aus Dioxyweinsäure und zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen von Phenyl-, Tolyl-, Xylylhydrazin, α- und β-Naphtylhydrazin, darin bestehend, dass man diese Farbstoffe nach Art der Alizarinfarbstoffe mit Chromsalzen druckt.

Nr. 54529. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe aus Azoxyanilin bezw. -toluidin.

Alcide François Poirrier u. Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 44045 vom 27. Juli 1887.

Vom 13. März 1890.

Im Hauptpatent Nr. 44045 und dessen erstem Zusatz Nr. 44554 ist ein Verfahren zur Darstellung von m-Azoxyanilin, m-Azoxytoluidinen und m-Azoxyxylidin, sowie die Darstellung von mehreren von diesen Körpern sich ableitenden Azofarbstoffen beschrieben.

Den Gegenstand des vorliegenden Zusatzpatentes bildet die Darstellung von Farbstoffen durch Verbindung der Salicylsäure bezw. von deren Homologen mit den oben genannten Azoxyaminen. Es entstehen dadurch gelbe Farbstoffe, die sich durch die Eigenschaft auszeichnen, mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und walkecht anzufärben.

Beispiel I.

11,4 kg m-Azoxyanilin werden in 25 kg Salzsäure von 20° B. und 1200 Liter Wasser gelöst. Der durch Eis gekühlten Flüssigkeit wird nach und nach eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 21 kg Wasser zugegeben. Nach erfolgter Einwirkung wird die obige Mischung in 1200 Liter Wasser, welches 13,8 kg Salicylsäure in Form von Natronsalz enthält, gegossen. Der entstandene Farbstoff wird durch Salzsäure als unlösliche Säure abgeschieden, auf Filtern gesammelt, gewaschen, gepresst, mit 20 Liter Natronlauge von 40° B. angerührt und so in ein wasserlösliches Natronsalz übergeführt, welches am besten in Form von Paste verbraucht wird.

Beispiel II.

Ersetzt man in Beispiel I die 11,4 kg Azoxyanilin durch 12,8 kg Azoxy-o- oder -p-toluidin, so erhält man ähnliche Farbstoffe.

Beispiel III.

Ebenso wie Salicylsäure verhalten sich die verschiedenen Kresotinsäuren; die entsprechenden Azofarbstoffe entstehen, wenn in Beispiel I. und II. die Salicylsäure durch m- oder o- oder rohe Kresotinsäure in äquivalenter Menge (15,2 kg) ersetzt wird.

Patentanspruch: Bei den durch die Ansprüche 2. und 3. des Hauptpatentes Nr. 44045 und den Anspruch 2a) des ersten Zusatzpatentes Nr. 44554 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination von Azoxyanilin, Azoxy-o-toluidin oder Azoxy-p-toluidin mit Phenolen bezw. Aminen der Ersatz der dort genannten Phenole bezw. Amine durch Salicylsäure, m-Kresotinsäure, o-Kresotinsäure oder rohe Kresotinsäure behufs Herstellung gelber Farbstoffe, welche gebeizte Wolle licht- und walkecht färben.

Nr. 54599. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von rothen substantiven Farbstoffen aus Ortho-m-tolidin und Mono-m-methylbenzidin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 22. März 1889.

Die in der Literatur verzeichneten Thatsachen in Bezug auf die Verwendbarkeit von m-substituirten Benzidinen zur Darstellung von substantiven Farbstoffen lassen die Gesetzmässigkeit hervortreten, dass diese m-Derivate hierzu nicht befähigt sind.

Nicht nur durch Einführung von Chlor, Carboxyl und Sulfoxyd (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 258), sondern auch von Methyl in die m-Stellung (Weingärtner, Chem.-Ztg. 1888, Nr. 25) verliert das Benzidin die Eigenschaft, substantive Farbstoffe zu bilden, überdies sind die Combinationen dieser m-substituirten Benzidine mit Naphthionsäure, im Gegensatz zu denjenigen der o-substituirten Benzidine, ausnahmslos orangegelb bis orange.

Vorliegende Erfindung nun beruht auf der Beobachtung, dass obige Gesetzmässigkeit nicht in den Fällen zutrifft, bei welchen nur eine einmalige Substitution von Methyl in der m-Stellung vorliegt.

Diese Benzidinhomologen geben mit Naphthionsäure werthvolle rothe substantive Farbstoffe, ein Effect, welcher mit dem ungenügenden Färbevermögen der entsprechenden orangegelben Combination des zweifach m-substituirten Benzidins in unerwartetem Widerspruche steht.

Ein derartiges Homologes des Benzidins, das o-m-Tolidin, ist von G. Schultz schon im Jahre 1885 (Ber. d. d. chem. Ges., 17, 471) be-

schrieben worden, hat aber eine technische Verwerthung bis jetzt nicht gefunden; das im vorliegenden Falle zur Darstellung von Farbstoffen benutzte Mono-m-methylbenzidin war bisher unbekannt.

I. Farbstoff aus o-m-Tolidin.

10 kg o-m-Tolidinsulfat werden mit 18,5 kg Salzsäure (25 Proc. HCl), 300 kg Wasser und 100 kg Eis angerührt bezw. gelöst und mit einer Lösung von 4,5 kg Natriumnitrit (96 Proc. $NaNO_2$) in 9 kg Wasser diazotirt, zu welchem Zweck man nach dem Einlaufen der Nitritlösung noch 2 Stunden lang bei 0° rührt.

Die Disazoverbindung wird hierauf in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 22,6 kg krystallisirtem naphthionsaurem Natron und 20 kg krystallisirtem Natriumacetat in 450 kg Wasser eingetragen. Nach 1 Stunde fügt man 9 kg calcinirte Soda hinzu.

Nach drei- bis viertägigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Man fällt mit Kochsalz, presst und trocknet den Farbstoff, welcher eventuell durch wiederholtes Lösen und Ausfällen mit Kochsalz gereinigt wird. Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Derselbe färbt Baumwolle in alkalischem Bade ohne Hülfe von Beize mit lebhaft gelbrother Nuance.

II. Farbstoff aus Mono-m-methylbenzidin.

a) Darstellung des Mono-m-methylbenzidins.

Eine abgekühlte Mischung von 10 kg Anilin und 42,5 kg Salzsäure (25 Proc.) wird mit 20 kg Eis versetzt und unter Kühlung mit einer Lösung von 7,8 kg Natriumnitrit (96 Proc. $NaNO_2$) in 20 kg Wasser diazotirt.

Die Diazobenzolchloridlösung wird in 60 kg o-Toluidin eingetragen und 12 Stunden bezw. so lange gerührt, bis eine Probe, mit Salzsäureüberschuss erhitzt, keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt.

Hierauf wird der Ueberschuss von o-Toluidin mit Dampf abgetrieben.

Das so entstandene Amidoazobenzoltoluol bildet eine braune, krystallinische Masse. Dasselbe enthält wechselnde Mengen von o-Amidoazotoluol; für die weitere technische Verwendung ist die Abtrennung desselben nicht nöthig.

10 kg des wie vorstehend erhaltenen Amidoazobenzoltoluols werden dann in 100 kg Sprit (95 Proc.) gelöst, die Lösung wird mit 12,5 kg Schwefelsäure (66° B.) unter Kühlen und beständigem Rühren versetzt. Zu dem auf 0° abgekühlten Brei giebt man eine Lösung von 3,4 kg Natriumnitrit (96 Proc. $NaNO_2$) in 4,5 kg Wasser.

Nach Zusatz derselben rührt man noch einige Stunden unter Kühlen und erhitzt schliesslich unter beständigem Rühren im Wasserbade am Rückflusskühler bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung.

Der Alkohol wird hierauf abdestillirt, der Rückstand mit Ligroin extrahirt und der in demselben gelöste Azokörper nach dem Verjagen des Ligroins durch Destillation mit überhitztem Dampf gereinigt. Durch Waschen des Destillats mit verdünnter Salzsäure werden kleine Mengen primärer Basen entfernt. Das so gewonnene Azobenzoltoluol bildet ein orangerothes Oel, welches nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. 10 kg dieses Azobenzoltoluols werden dann in 20 kg Sprit (95 Proc.) unter Erwärmen gelöst; die warme Lösung wird in eine Lösung von 26 kg Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2$ aq.) in 60 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) allmälig eingetragen. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Mischung durch Ausscheidung von Krystallen des entstandenen m-Methylbenzidinchlorhydrats eine weisse Färbung angenommen hat. Durch Rückflusskühlung wird einem Verflüchtigen des Alkohols vorgebeugt. Nach dem Abkühlen wird die ausgeschiedene Substanz von der Zinnlösung getrennt, mit Salzsäure (25 Proc. HCl) gewaschen und gepresst.

Den Presskuchen löst man in 60 kg warmen Wassers und entzinnt die Lösung desselben durch Zinkblech. Die zinnfreie Lösung versetzt man mit einer Lösung von 20 kg Glaubersalz in 40 kg Wasser, wodurch das Sulfat des m-Methylbenzidins als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt; derselbe wird gepresst und getrocknet.

Das so erhaltene Sulfat löst sich im Verhältniss 1 : 240 in siedendem Wasser, aus der erkalteten Lösung scheidet es sich zum grossen Theil krystallinisch ab. Dasselbe enthält o-m-Tolidinsulfat, ist dagegen frei von Benzidinsulfat.

Die Base konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

b) Darstellung des rothen Naphthionsäure-Farbstoffes.

Man verfährt, wie unter I. beschrieben, mit der Modification, dass auf 10 kg Mono-m-methylbenzidinsulfat 20 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) und 5 kg Nitrit für die Darstellung der Disazoverbindung und 24 kg krystallisirtes naphthionsaures Natron und 21 kg krystallisirtes essigsaures Natron für die Darstellung des Farbstoffes verwendet werden.

Der Farbstoff stellt ein braunrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade ohne Hülfe von Beize lebhaft roth, von mehr bläulicher Nuance als der unter I. beschriebene.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung rother substantiver Azofarbstoffe, indem nach dem durch Patent Nr. 28753 geschützten Verfahren:

1. die Disazoverbindung des o-m-Tolidins mit 2 Mol. Naphthionsäure,
2. die Disazoverbindung des Mono-m-methylbenzidins mit 2 Mol. Naphthionsäure combinirt wird.

Nr. 54655. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Azoxyanilin.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 27. November 1889.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Darstellung von Farbstoffen durch Combination von p-Azoxyanilin mit α-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther) oder β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz).

Das Verfahren ist folgendes: Man löst 10 kg Azoxyanilin in 25 kg Salzsäure (20° B.) und 600 Liter Wasser und trägt in diese Lösung nach dem Abkühlen 6,6 kg Natriumnitrit ein.

Nach einer Stunde lässt man die Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von 22 kg α-naphtolsulfosaurem Natron (Nevile u. Winther) oder 31 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) einlaufen.

Im ersten Falle erhält man einen violettrothen, im zweiten Falle einen blauvioletten Farbstoff.

Diese Farbstoffe sind von den im Patent Nr. 44045 beschriebenen analogen Derivaten des m-Azoxyanilins verschieden, denn die Disazoverbindung des m-Azoxyanilins giebt mit α-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther) ein Orangeroth und mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) ein lebhaftes Roth.

Die Farbstoffe sind in Wasser löslich; sie besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade zu färben, wobei sich nach dem Auswaschen mit reinem Wasser Nuancen ergeben, welche gegen schwache und gegen starke Säuren sehr widerstandsfähig sind.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von rothvioletten bezw. blauvioletten Farbstoffen durch Combination des Disazoderivats des p-Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther) oder β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz).

Nr. 54662. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Benzoylamidonaphtolsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 8. Mai 1890.

Beim Verschmelzen von 1-8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. 247, 318 und Schultz, Ber. 20, 3161) mit der dreifachen Menge Aetzalkali unter Zusatz von etwas Wasser bei Temperaturen von 200 bis 210° C. erhält man das 1-8-Amidonaphtol. Man erhitzt, bis eine Probe der Schmelze, in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt, beim Erkalten keine Krystallisation

von 1-8-Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt. Die Abscheidung des Amidonaphtols geschieht am besten durch Zusatz von Glaubersalz zu der in Salzsäure gelösten Schmelze, wodurch das Sulfat des 1-8-Amidonaphtols als sehr schwer löslicher Niederschlag abgeschieden wird.

Das so erhaltene Amidonaphtolsulfat giebt bei der Einwirkung von etwa der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei 15 bis 20° C. eine sehr schwer lösliche Monosulfosäure; das Ende der Sulfurirung erkennt man an der vollkommenen Löslichkeit einer mit Wasser gefällten Probe in verdünnter Sodalösung.

Durch Eintragen des Sulfurirungsgemisches in Eiswasser wird die Monosulfosäure abgeschieden; dieselbe kann durch Umkrystalliren mit Wasser gereinigt werden.

Diese Säure giebt mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins, o-Dianisidins und des Diamidostilbens blaue substantive Baumwollfarbstoffe, welche jedoch wegen ihres stumpfen Tones ohne besonderen Werth sind.

Es hat sich nun gezeigt, dass durch Einführung von Säureradicalen der aromatischen wie der Fettreihe in die Amidogruppe dieser 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure Producte entstehen, welche für die Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe von grossem Werthe sind.

Mit der Tetrazoverbindung des Benzidins giebt die Acetyl- wie die Benzoylverbindung der 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure Farbstoffe, welche dem aus o-Dianisidin und α-Naphtol-α-sulfosäure dargestellten Benzazurin nahestehen; die o-Tolidin- und o-Dianisidincombinationen dieser Säuren übertreffen das Benzazurin bei weitem an Reinheit und Schönheit des Farbentones. Die genannten Farbstoffe können jedoch nur in ätzalkalischem Bade gefärbt werden.

Durch Einführung von Sulfoxyl- oder Carboxylgruppen in das Farbmolecül werden die Farbstoffe löslicher und können in neutralem oder schwach alkalischem Bade zur Verwendung gelangen.

Derartige leichter lösliche Farbstoffe von hervorragender Schönheit sind namentlich durch Combination der auch im Patent Nr. 43524 verwendeten o-Diamidodiphensäure und der Benzidinmonosulfosäure (Patent Nr. 44779) mit der Benzoyl-1-8-amidonaphtolmonosulfosäure erhalten.

Die Darstellung der Benzoyl-1-8-amidonaphtolmonosulfosäure geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung des Natronsalzes der 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure. Die durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene Benzoylverbindung ist in reinem Wasser leicht löslich und wird durch Kochsalz gefällt.

Beispiel für die Darstellung der Farbstoffe.

35 kg o-Diamidodiphensäurechlorhydrat werden mit 100 Liter Wasser bis zur Bildung einer gleichmässigen Masse erwärmt; nach dem Abkühlen giebt man 58 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) hinzu und

diazotirt nach Zusatz von 50 kg Eis mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 40 Liter Wasser.

Nach mehrstündigem Rühren wird die krystallinische Tetrazoverbindung in eine Lösung von 80 kg Benzoyl-1-8-amidonaphtolmonosulfosäure und 80 kg calcinirter Soda in 2500 Liter Wasser eingetragen. Nach zweitägigem Rühren fällt man den entstandenen Farbstoff durch Zusatz von 1500 Liter gesättigter Kochsalzlösung, kocht auf und filtrirt heiss. Der auf dem Filter bleibende Farbstoff wird gepresst und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann man den Farbstoff nochmals in Wasser lösen und mit gesättigter Kochsalzlösung, deren Volumen etwa die Hälfte des Volumens der Farbstofflösung beträgt, fällen und nach dem Aufkochen auf dem Filter sammeln, pressen und trocknen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure oder der in der Patentschrift Nr. 44779 beschriebenen Benzidinmonosulfosäure mit der Benzoylverbindung derjenigen 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäure, welche man erhält, wenn man auf das aus 1-8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. 247, 318 und Schultz, Ber. 20, 3161) durch Verschmelzen mit Aetzalkalien entstehende 1-8-Amidonaphtol concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, bis eine Probe, mit Soda übersättigt, sich vollkommen löst.

Nr. 54777. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffes aus Benzil.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 9. December 1889.

Lässt man auf 1 Mol. Benzil 2 Mol. der Hydrazinverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren einwirken, so entstehen Farbstoffe, welche sich wesentlich von den in dem erloschenen Patent Nr. 45272 beschriebenen Producten unterscheiden.

Während jene Farbstoffe, die bisher überhaupt noch keine technische Verwendung gefunden haben, nur zum Färben von Wolle in saurem Bade geeignet sind, lassen sich die neuen Producte sowohl zum Drucken auf Baumwolle als auch zum Färben in saurem Bade sowie von mit Chrom oder Alaun vorgebeizter Wolle vorzüglich verwenden. Speciell die mit diesen Farbstoffen hergestellten Druckmuster sind von grossem technischem Werth, da sie licht-, wasch- und seifenecht sind.

Der beste Farbstoff ist das mit der Hydrazinverbindung der m-Amidobenzoësäure darstellbare Product.

Das Verfahren zur Herstellung dieses neuen Farbstoffes ist das folgende:

Eine Mischung von 3 kg m-Phenylhydrazincarbonsäure mit 2 kg

Benzil wird mit 12 Liter Wasser und 2 kg essigsaurem Natron auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Benzil verschwunden ist, und darauf zum Kochen erhitzt. Die gebildete Farbstoffsäure, welche sich abscheidet, wird filtrirt und der Farbstoff in Pastenform verwendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffes durch Einwirkung von 1 Mol. Benzil auf 2 Mol. der Hydrazinverbindung der m-Amidobenzoësäure.

Nr. 54921. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan.

Remy, Ehrhardt u. Co. in Neuwied-Weissenthurm.

Vom 13. August 1889.

Nach A. W. Hofmann (Ber. 13, 1223) ist aus Benzenylamidophenylmercaptan eine Mononitroverbindung zu erhalten, welche durch Reduction leicht in das entsprechende Monamin übergeht. Bei Innehaltung der a. a. O. andeutungsweise gegebenen Bedingungen ist den Erfindern eine völlige Nitrirung des Mercaptans nicht gelungen. Vielmehr wird diese erst erreicht bei Anwendung von etwas mehr als 2 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Mercaptan.

Das Nitroproduct wurde nicht weiter untersucht, sondern direct reducirt. Wird die dabei entstehende Base in salzsaurer Lösung mit Nitrit behandelt, so verbraucht sie zur völligen Diazotirung so viel Nitrit, als einem Diamin entspricht.

Das Diamin wird in folgender Weise dargestellt: 5 kg destillirtes Mercaptan werden bei 40 bis 50° C. in 20 kg concentrirter Schwefelsäure gelöst. Zu der auf 20 bis 25° C. abgekühlten Lösung lässt man eine salpetersaure Schwefelsäuremischung aus 10 kg Schwefelsäure und 4,95 kg Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) allmälig einfliessen, indem man durch Aussenkühlung die Temperatur auf 50 bis 55° C. hält. Die Nitrirung vollzieht sich leicht; man lässt noch 3 Stunden bei 50° C. stehen und giesst alsdann das Reactionsgemisch in 200 Liter kaltes Wasser. Das Dinitromercaptan scheidet sich in gelben Flocken ab und wird durch Filtriren und Waschen gereinigt. Die Ausbeute kommt der auf $C_{13}H_7(NO_2)_2NS$ berechneten sehr nahe.

Das feuchte Nitroproduct wird mit etwa 70 kg concentrirter Salzsäure angerührt und mit 7 bis 8 kg Zinkstaub oder Eisenpulver reducirt. Die filtrirte und verdünnte Reductionsflüssigkeit wird zum Sieden erwärmt, annähernd neutralisirt und mit so viel Natriumsulfat versetzt, als nöthig ist, um sämmtliche vorhandene Salzsäure an Natrium zu binden.

Nach dem Erkalten fällt das Diamin fast vollständig als schwer lösliches Sulfat aus. Das Sulfat bildet ein graugrünes Pulver, welches direct weiter verarbeitet werden kann, insofern es ziemlich löslich in Salzsäure ist und sich leicht mit Nitrit in das Diazoproduct umsetzt.

Das freie Diamin, $C_{13}H_7(NH_2)_2NS$, wird aus dem Sulfat gewonnen, indem man eine heisse verdünnte Lösung des letzteren in heisse, verdünnte Alkalilösung einfliessen lässt. Die gefällte Base kann durch Umlösen mit Alkohol gereinigt werden, ebenso kann sie dem ursprünglichen, alkalisch gemachten Reductionsgemisch durch Alkohol, Benzol oder sonst geeignete Lösungsmittel entzogen werden. Das Diamin ist ein undeutlich krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 192° C.

Farbstoffdarstellung:

2,5 kg des Gemenges der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans, mit 5 kg Salzsäure in 200 Liter Wasser gelöst, werden durch 1,4 kg Nitrit in 3,5 kg Wasser in die Diazoverbindung übergeführt.

a) Diese Lösung der Diazoverbindung lässt man unter fortwährendem Rühren langsam einlaufen in eine schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung von 6,5 kg α-Naphthionat in 300 Liter Wasser. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 5 Stunden beendigt; man erwärmt bis fast zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt.

b) Die Paarung vollzieht sich auch in schwach essigsaurer Lösung, die man erhält, wenn man ca. 4 kg Natriumacetat zur Lösung der Diazoverbindung oder zu der neutralen Paarlingslösung hinzufügt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction langsamer und zwar wird zunächst nur die eine Diazogruppe umgesetzt, so dass man zu Farbstoffen mit gemischten Paarlingen kommt, z. B.:

Eine wie oben dargestellte Diazolösung, mit 4 kg Acetat versetzt, wird 5 Stunden lang mit 3,25 kg α-Naphthionat in 150 Liter Wasser verrührt, darauf eine Lösung von 1,5 kg α-Naphtol eingetragen, wobei eine braunrothe Lösung entsteht. Nach 5 Stunden wird verfahren wie oben. Die charakteristischen Eigenschaften der durch Combination des Basengemenges mit den einzelnen Paarlingen dargestellten Farbstoffe sind in der Tabelle auf nebenstehender Seite angegeben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Diazofarbstoffen, darin bestehend, dass man das aus der Patentschrift Nr. 50486 bekannte Gemenge der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans diazotirt und mit folgenden Verbindungen combinirt:

1. Mit 2 Mol. Sulfanilsäure,
2. „ 2 „ Salicylsäure,
3. „ 1 „ Sulfanilsäure und 1 Mol. Salicylsäure,
4. „ 2 „ Naphthionsäure,
5. „ 2 „ β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
6. „ 2 „ β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer),
7. „ 1 „ Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtol,

8. Mit 2 Mol. Sulfanilsäureazoresorcin,
9. „ 1 „ β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure.

Componenten	Aussehen	Löslich in Wasser	Wässerige Lösung giebt mit		Löslich in Schwefelsäure	Färbt Baumwolle im alkalischen Bade
			Salzsäure	Natronlauge		
1. 2 Mol. Sulfanilsäure	gelbroth	sehr schwer braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	dunkelroth	gelb
2. 2 Mol. Salicylsäure	gelbbraun	schwer braungelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	orangegelb	gelborange
3. 1 Mol. Salicylsäure + 1 „ Sulfanilsäure	gelb	gelb	braungelber Niederschlag	braunrothe Färbung	braunroth	gelb
4. 2 Mol. Naphthionsäure	braunroth	dunkelroth	blauschwarzer Niederschlag	braune Färbung	violett	dunkelroth
5. 2 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	braunroth	hellroth	braunrother Niederschlag	—	violett	scharlachroth
6. 2 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	braunroth	rothviolett	rothbrauner Niederschlag	rothe Färbung	violett	roth
7. 1 Mol. α-Naphtol + 1 „ Naphthionsäure	braunroth	roth	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	roth	gelbbraun
8. 2 Mol. Sulfanilsäureazoresorcin	braun	gelbbraun	braunrother Niederschlag	braunrothe Färbung	roth	gelbbraun
9. 1 Mol. Naphthionsäure + 1 „ α-Oxynaphthoësäure	braun	braun	—	rothbraune Färbung	violett (auf Zusatz von Wasser entsteht ein blauschwarzer Niederschlag)	lichtbraun

Nr. 55024. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. October 1889.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure, welche man durch Ersetzung der einen Sulfogruppe der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Hydroxyl erhält, liefert, mit Diazoverbindungen combinirt, eine Reihe neuer und werthvoller Farbstoffe. Die Gegenwart der zwei verschiedenartigen, auf die Bindung der Azogruppen wirkenden Gruppen OH und NH_2 scheint diese Bindung in hohem Grade zu festigen, da die Farbstoffe echt gegen Licht, Chlor, schweflige Säure und Chromat sind; hervorragend ist auch die Intensität der Farben und die Affinität zur Faser, auf welcher der einmal fixirte Farbstoff durch Waschen oder Walken kaum verändert wird.

Es lassen sich aus der Amidonaphtolsulfosäure zwei tinctoriell wie chemisch verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen gewinnen. In schwach saurer Lösung reagiren die Diazoverbindungen derart, dass die Azogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe tritt; es entstehen hydroxylirte Naphtylaminazofarbstoffe. In alkalischer Lösung weist jedoch die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz an, und man erhält amidirte Naphtolazofarbstoffe.

Die Farbstoffe, welche durch Combination mit den Diazoverbindungen aus den aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren hervorgehen, zeigen fast durchgehends ein vorzügliches Egalisirungsvermögen beim Färben der Wolle in saurem Bade. Ihre Lichtechtheit ist eine ganz hervorragende; die Nuancen sind roth bis bordeaux. Die Farbstoffe können als Ersatz für Orseille dienen. Gegenüber den bis jetzt als Orseilleersatz dienenden Azofarben (Nitranilinnaphtylaminsulfosäure) zeigen sie den wesentlichen Vortheil, nicht wie diese durch Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt zu werden.

Die Farbstoffbildung selbst bietet bei der leichten Reactionsfähigkeit der Amidonaphtolsulfosäure keinerlei Schwierigkeiten, ebensowenig die Abscheidung der durchweg gut aussalzbaren Verbindungen.

Beispiel: 14 kg p-Nitranilin werden diazotirt und die Diazoverbindung wird in die mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Lösung von 27 kg amidonaphtolmonosulfosaurem Natron einlaufen gelassen. Der so gebildete Farbstoff ist leicht löslich. Er färbt Wolle rothviolett. Nimmt man die Combination in alkalischer Lösung, z. B. bei Gegenwart von Soda vor, so erhält man eine blaue Lösung, aus welcher Säuren einen Farbstoff fällen, welcher Wolle braunroth färbt.

Die Nuancen (der Wollfärbungen) der in analoger Weise gebildeten Farbstoffe sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Combination mit der Diazoverbindung von	alkalisch gebildet	sauer gebildet
Anilin	braunroth	ziegelroth
o-Toluidin	orseilleroth	braunroth
m-Xylidin	braunroth	braun
p-Anilinsulfosäure	rothbraun	ponceau
o-Toluidinsulfosäure	braun	orseilleroth
α-Naphtylamin	blaues Bordeaux	rothes Bordeaux
β-Naphtylamin	braunroth	trübes Roth
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure	korinth	amaranth
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	rothbraun	ponceau
α-Naphtylamin-α-disulfosäure	korinth	carmoisin
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	braunroth	rubinroth
p-Anilindisulfosäure	braun	ponceau bläulich
o-Toluidindisulfosäure	braun	blaues Ponceau
p-Nitranilin	braun	violett
m-Nitranilin	braun	roth
Amidoazobenzol	rothviolett	rothbraun
Amidoazotoluol	rothviolett	rothbraun
Amidoazobenzoldisulfosäure	bordeaux	blauviolett.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination von γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen von Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Anilinsulfosäure, o-Toluidinsulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, α-Naphtylamin-α-disulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, p-Anilindisulfosäure, o-Toluidindisulfosäure, p-Nitranilin, m-Nitranilin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzoldisulfosäure.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Combination von γ-Amidonaphtolsulfosäure in neutraler oder schwach saurer Lösung mit den unter 1. aufgeführten Diazoverbindungen.

Nr. 55138. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Paramidobenzylsulfosäure.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 30. April 1889.

Die p-Amidobenzylsulfosäure ist bis jetzt noch nicht zur technischen Darstellung von Azofarbstoffen verwendet worden, dieselbe hat jedoch die Eigenschaft, sich mit Diazoverbindungen combiniren zu

lassen, wodurch Farbstoffe entstehen, mit welchen ein ganz neuer Effect erzielt wird. Während die gewöhnlichen Farbstoffe aus Benzidin oder Tolidin die Faser wohl sehr stark anfärben, aber von derselben dem Bade nicht ganz entzogen werden, zeigen die mit Amidobenzylsulfosäure hergestellten gemischten Farbstoffe die ganz bemerkenswerthe Eigenschaft, dass dieselben von der Faser dem Bade nahezu ganz entzogen werden. Aus diesem Grunde dürften diese Farbstoffe für die Färberei eine viel grössere Bedeutung erlangen, als die bis jetzt bekannten sog. substantiven Farbstoffe.

Die p-Amidobenzylsulfosäure wird aus der zuerst von Böhler (Ann. **154**, 55) dargestellten p-Nitrobenzylsulfosäure dargestellt. Die Nitrobenzylsulfosäure jedoch entsteht in reinerem Zustande, als sie von Böhler erhalten wurde, aus dem leicht zugänglichen p-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit einer wässerigen Alkalisulfitlösung, wobei eine klare, meist gelblich gefärbte Lösung entsteht, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von nitrobenzylsulfosaurem Alkali erstarrt. Durch Reduction der Nitrobenzylsulfosäure mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure erhält man p-Amidobenzylsulfosäure mit den von Mohr (Ann. **221**, 219 ff.) angegebenen Eigenschaften.

Zur Farbstofffabrikation kann direct die durch Soda vom Zink befreite und filtrirte Reductionsmasse verwendet werden; ihr Gehalt an Amidobenzylsulfosäure wird durch Titration bestimmt.

Zur Darstellung eines schön blaurothen Farbstoffes verfährt man folgendermaassen:

18,4 kg Benzidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt und zu einer Lösung von 21 kg amidobenzylsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron laufen gelassen. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, wird eine Lösung von 24,6 kg naphthionsaurem Natron zugesetzt und der Ansatz acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wird mit Soda neutralisirt, der Farbstoff mit Salz gefällt, gepresst und getrocknet. Durch Ersatz des Benzidins durch Tolidin wird ein ähnlicher, noch feurigerer Farbstoff erhalten.

Wird die α-Naphtylaminsulfosäure durch β-Naphtylamin-β- oder -δ-sulfosäure ersetzt, so wird ein Farbstoff von scharlachrother Nuance erhalten. Anstatt zuerst das Zwischenproduct aus 1 Mol. Disazoverbindung mit 1 Mol. Amidobenzylsulfosäure darzustellen und dieses mit den Naphtylaminsulfosäuren zu combiniren, kann man auch die Zwischenproducte aus 1 Mol. Disazoverbindung und 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure combiniren mit 1 Mol. Amidobenzylsulfosäure.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazostilben mit 1 Mol. p-Amidobenzylsulfosäure zu einem Zwischen-

product vereinigt und dieses weiter mit 1 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder β-Naphtylamin-δ-sulfosäure combinirt wird.

2. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe durch Combination der p-Amidobenzylsulfosäure mit einem Zwischenproduct, welches unter Benutzung des durch Patent Nr. 39096 geschützten Verfahrens aus Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazostilben und Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder β-Naphtylamin-δ-sulfosäure bereitet wird.

Nr. 55222. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Benzenylamidothiophenol und seinen Homologen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 27. August 1889.

Erhitzt man benzylirte primäre aromatische Basen mit Schwefel, so entstehen unter Schwefelwasserstoffentwickelung Substanzen, die der Benzenylamidothiophenolgruppe angehören.

Beispiel. Zur Darstellung des Benzenylamidothiophenols verfährt man so, dass man 1 Mol. Benzylanilin mit 3 Atomen Schwefel auf 180° und allmälig auf 220° erhitzt, so lange, als noch Schwefelwasserstoff entweicht.

Man reinigt das entstandene Benzenylamidothiophenol am bequemsten durch Rectification der Reactionsmasse unter gewöhnlichem oder besser unter stark vermindertem Druck. Oder man kocht die Reactionsmasse mit Salzsäure aus und zerlegt das salzsaure Salz des Benzenylamidothiophenols mit Wasser und reinigt die Base durch Krystallisation.

Die Einwirkung des Schwefels auf Benzylanilin erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5—NH—CH_2—C_6H_5 + 3S = C_6H_4<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}>C—C_6H_5 + 2H_2S.$$

Das so erhaltene Benzenylamidothiophenol schmilzt bei 114°.

In analoger Weise reagirt Schwefel auf Benzyl-p-toluidin und Benzyl-m-xylidin; es entstehen aus ersterem das bei 120 bis 123° schmelzende Benzenylamidothio-p-methylphenol, aus dem Xylidinderivat das bei 84° schmelzende Benzenylamidothiodimethylphenol.

Benzenylamidothiophenol und seine Homologen sollen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzenylamidothiophenol, Benzenylamidothiomethylphenol, Benzenylamidothiodimethylphenol, darin bestehend, dass man Benzylanilin, Benzyl-p-toluidin oder Benzyl-p-xylidin mit Schwefel auf ca. 180 bis 210° erhitzt.

Nr. 55333. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatzpatent zu Nr. 51738 vom 16. October 1888.

Vom 20. October 1888.

Zu den im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen kann man auch in der Weise gelangen, dass man die Sulfosäuren der daselbst näher charakterisirten Dehydrothiotoluidine bezw. -xylidine alkylirt oder benzylirt. Bei gelinder Einwirkung von Alkylirungsmitteln, z. B. Erwärmen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Chlorbenzyl, erhält man unmittelbar Thioflavinsulfosäuren.

Bei Anwendung von Alkylirungsmethoden, welche höhere Temperaturen erfordern, entstehen unter Abspaltung der Sulfogruppe Thioflavinsulfate.

Beispiel I.

34,8 kg Natronsalz der Sulfosäure des hochgeschwefelten Dehydrothiotoluidins werden mit 24 kg Bromäthyl, 8,2 kg Natronhydrat und 50 kg Alkohol auf 100 bis 110° C. mehrere Stunden erwärmt. Der erhaltene Farbstoff wird in Wasser gelöst und mit Kochsalz gefällt. Er ist identisch mit dem im Hauptpatente beschriebenen und auf andere Weise erhaltenen.

Beispiel II.

37,5 kg Natronsalz der Sulfosäure des Dehydrothiotoluidins werden mit 23 kg Bromäthyl, 8,2 kg Natronhydrat und 50 kg Alkohol mehrere Stunden auf 100 bis 110° C. erwärmt. Die Aufarbeitung geschieht wie im Beispiel I.

Beispiel III.

35 kg des Natronsalzes der Sulfosäure des rohen Thiotoluidins werden mit 14 kg Benzylchlorid in wässeriger Lösung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis in einer Probe keine diazotirbare Substanz mehr nachweisbar ist.

Der Farbstoff fällt beim Erkalten aus.

Beispiel IV.

34,5 kg Natronsalz der Sulfosäure des Dehydrothiotoluidins (Schmelzpunkt 193° C.) werden mit 100 kg Methylalkohol (oder der gleichen Menge Aethyl- bezw. Amylalkohol) 10 Stunden auf 160 bis 170° C. erhitzt.

Der Inhalt des Druckgefässes besteht aus den schwefelsauren Salzen der Thioflavine, welche nach den im Patente Nr. 51738 beschriebenen Verfahren getrennt werden.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der im Anspruch 3. des Hauptpatentes gekennzeichneten Sulfosäuren, darin bestehend, dass man, anstatt die alkylirten Dehydrothiotoluidine zu sulfuriren, die Sulfosäuren der entsprechenden primären Thiobasen methylirt, äthylirt, amylirt oder benzylirt.
2. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der im Anspruch 1. des Hauptpatentes gekennzeichneten alkylirten Dehydrothiotoluidine, darin bestehend, dass man an Stelle der Salze der Dehydrothiotoluidine die Sulfosäuren derselben mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol auf Temperaturen über 140° C. erhitzt.

Nr. 55506. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Salzen der p-Diamidodiphenoxylessigsäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 12. Juli 1890.

Die von Fritzsche (J. f. pr. Ch., N. F., **20**, 283) und von Thate (daselbst **29**, 145 ff.) näher beschriebene o-Nitrophenoxylessigsäure, $C_6H_4(NO_2)$–O–CH_2–COOH, hat seither nicht in ein Diphenylderivat umgewandelt werden können. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, liefert sie nach Thate (l. c. S. 182) das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylessigsäure. Andererseits ist sie durch Behandlung mit Natriumamalgam zwar in die zugehörige Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung übergeführt worden, indess wird nach Thate letztere als leicht zersetzlich beschriebene Verbindung durch freie Mineralsäure wieder in Azoxyphenoxylessigsäure zurückverwandelt.

Im Gegensatz zu diesen Angaben ist es gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die Hydrazo-o-phenoxylessigsäure, wie auch die entsprechende Azo- und Azoxyverbindung in Diphenylderivate übergeführt werden können.

Das durch Einwirkung von Mineralsäuren auf Hydrazo-o-phenoxylessigsäure, sowie durch Behandlung der Azo- bezw. Azoxy-o-phenoxylessigsäure mit sauren Reductionsmitteln entstehende Reductionsproduct ist zunächst keine dem Diamidodiphenyl entsprechende Base, sondern eine indifferente, weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel:

$$C_{16}H_{12}N_2O_4$$

entspricht.

Dieselbe löst sich in Alkali anfänglich unverändert auf; wird indessen die Einwirkung des letzteren genügend lange fortgesetzt, so tritt Hydratisirung ein unter Bildung des Alkalisalzes einer Säure, welche leicht diazotirbar ist und demnach die p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure von der wahrscheinlichen Constitutionsformel:

$$C_6H_3(NH_2)(O-CH_2-CO_2H)$$
$$|$$
$$C_6H_3(NH_2)(O-CH_2-CO_2H)$$

repräsentirt.

Durch Ueberführung dieser in ihrer Constitution an die o-Diamidodiphensäure erinnernden Säure in ihre Disazoverbindung und Einwirkung der letzteren auf Amine u. s. w. entstehen Farbstoffe, welche sich gegenüber den bekannten durch neue werthvolle Eigenschaften auszeichnen.

Die Darstellung der Diamidodiphenoxylessigsäure ist aus dem folgenden Beispiele ersichtlich:

1. Darstellung des Anhydrids.

a) Aus Hydrazophenoxylessigsäure.

2 kg o-Nitrophenoxylessigsäure werden in 10 Liter Wasser unter Zusatz von 3 Liter Natronlauge (40° B.) gelöst. In die kochende Lösung werden nach und nach abwechselnd Zinkstaub und weitere Natronlauge eingetragen, bis dieselbe gerade farblos geworden ist. Hierzu sind etwa 3,2 kg Zinkstaub und 4,5 kg Natronlauge (40° B.) erforderlich. Der Zutritt von Luft ist hierbei wie bei der folgenden Operation möglichst auszuschliessen.

Man trägt die Mischung alsdann nach vollendeter Entfärbung sofort unter Umrühren in überschüssige starke Salzsäure ein und setzt das Erwärmen fort, bis der noch vorhandene Zinkstaub in Lösung gegangen ist. Die Reactionsflüssigkeit enthält nunmehr eine reichliche Ausscheidung des weissen Anhydrids. Man lässt alsdann erkalten, filtrirt und wäscht mit Wasser völlig aus. Das erhaltene Product kann gleich in Pastenform weiter verarbeitet werden.

In trockener Form bildet es ein weisses, schweres, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen auf 300° noch nicht geschmolzen ist. Dasselbe ist in den üblichen neutralen Lösungsmitteln fast völlig unlöslich, desgleichen in verdünnten Mineralsäuren und in Eisessig. Durch salpetrige Säure kann es nicht in eine Diazo- bezw. Disazoverbindung übergeführt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf und wird aus der Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt. In heisser, starker Natronlauge ist es gleichfalls leicht löslich und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten wieder aus, falls das Erwärmen nur kurze Zeit angedauert hat. Bei längerem Erhitzen mit Natronlauge etc. tritt indess Umwandlung in die Diamidodiphenoxylessigsäure ein.

b) Aus Azophenoxylessigsäure.

2 kg Azophenoxylessigsäure bezw. eine entsprechende Menge der Azoxyverbindung werden unter gutem Umrühren portionenweise in

eine heisse Lösung von 3 kg krystallisirtem Zinnchlorür in 9 kg concentrirter Salzsäure (1,19 spec. Gew.) eingetragen und die Mischung mehrere Stunden bezw. so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die rothe Farbe des suspendirten Niederschlages verschwunden ist und in einer abfiltrirten Probe bei weiterem Erhitzen keine weisse Ausscheidung mehr eintritt. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser völlig aus.

2. Darstellung des Natronsalzes der Diamidodiphenoxylessigsäure.

Das aus 2 kg o-Nitrophenoxylessigsäure nach obiger Vorschrift dargestellte Anhydrid wird noch feucht in ein heisses Gemisch von etwa 5 Liter Natronlauge (40° B.) und 5 Liter Wasser eingetragen.

Die entstandene Lösung wird sodann zum Kochen erhitzt und darin etwa 1 Stunde oder so lange erhalten, bis eine Probe bei Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Kälte keinen Niederschlag von Anhydrid mehr liefert. Beim Erkalten oder eventuell nach Zusatz von Kochsalz scheidet sich alsdann das Natronsalz der gebildeten Diamidodiphenoxylessigsäure als in der Regel hellgraue Masse ab. Dasselbe kann durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von Kochsalzlösung und Natronlauge weiter gereinigt werden.

Das erhaltene Natronsalz der Diamidodiphenoxylessigsäure wird aus Wasser in undeutlichen krystallinischen Formen erhalten. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und wird aus der concentrirten Lösung, insbesondere durch Zusatz von Natronlauge abgeschieden. In Alkohol ist es unlöslich. Die wässerige Lösung wird in der Kälte durch Mineralsäure zunächst nicht gefällt. Beim Erhitzen der sauren Lösung jedoch oder bei längerem Stehen mit concentrirten Säuren tritt Rückbildung des Diamidodiphenoxylessigsäureanhydrids unter Abscheidung desselben ein.

Versetzt man eine kalte Lösung des beschriebenen Natronsalzes mit Salzsäure und Natriumnitrit, so entsteht die entsprechende Disazoverbindung.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure, darin bestehend, dass man zunächst

a) entweder durch Einwirkung saurer Reductionsmittel auf o-Azo- oder Azoxyphenoxylessigsäure,

b) oder durch Einwirkung von Mineralsäuren auf o-Hydrazophenoxylessigsäure

das p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäureanhydrid darstellt und dies dann durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge hydratisirt.

Nr. 55648. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. October 1889.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure (welche man durch Ersetzung der einen Sulfogruppe der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Hydroxyl erhält) liefert, mit Diazoverbindungen combinirt, eine Reihe neuer und werthvoller Farbstoffe. Die Gegenwart der zwei verschiedenartigen, auf die Bindung der Azogruppe wirkenden Gruppen OH und NH_2 scheint diese Bindung in hohem Grade zu festigen, da die Farbstoffe echt gegen Licht, Chlor, schweflige Säure und Chromat sind; hervorragend ist auch die Intensität der Farben und die Affinität zur Faser, auf welcher der einmal fixirte Farbstoff durch Waschen oder Walken kaum verändert wird.

Es lassen sich aus der Amidonaphtolsulfosäure zwei tinctoriell wie chemisch verschiedene Gruppen von Azofarbstoffen gewinnen.

In schwach saurer Lösung reagiren Diazoverbindungen derart, dass die Azogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe tritt; es entstehen hydroxylirte Naphtylaminazofarbstoffe.

In alkalischer Lösung weist jedoch die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz an, und man erhält amidirte Naphtolazofarbstoffe.

Besonders werthvoll sind die Combinationen mit den Tetrazoverbindungen aus den p-Diaminen. Amidonaphtolsulfosäure vereinigt sich mit $^1/_2$ Mol. und mit 1 Mol., in letzterem Falle Zwischenkörper bildend, welche sich in bekannter Weise weiter mit Aminen und Phenolen verbinden. Diese sämmtlichen Derivate, sowohl die gemischten als die normalen Disazofarbstoffe, zeigen eine grosse Affinität zur ungebeizten Baumwolle, welche im neutralen, salzhaltigen oder im alkalischen Bade intensiv gefärbt wird.

Während die Naphtolsulfosäuren violette bis blaue, die Naphtylaminsulfosäuren rothe Disazofarbstoffe liefern, erhält man bei der alkalischen Combination der Amidonaphtolsulfosäure tief schwarze Farbstoffe, welche noch den weiteren Unterschied von jenen Körpern zeigen, lichtecht zu sein. Die in schwach saurer bezw. neutraler Lösung gebildeten Farbstoffe sind violettroth; sie sind lichtecht und beständig gegen Säuren.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden diazotirt und mit einer alkalischen Lösung von 48 kg Amidonaphtolsulfosäure vermischt. Es bildet sich sofort ein schwarzer Niederschlag, der nach kurzem Stehen abfiltrirt wird; er färbt ungebeizte Baumwolle intensiv schwarz.

Die Nuancen (Färbungen auf Baumwolle) der in dieser Weise gebildeten verwandten Farbstoffe sind folgende:

Amine	In alkalischer Lösung gebildet	In saurer Lösung gebildet
Benzidin	schwarz	rothviolett
o-Tolidin	blauschwarz	rothviolett
o-Methylbenzidin . . .	violettschwarz	rothviolett
Diamidoäthoxydiphenyl	schwarzblau	violett
Dianisidin	schwarzblau	violett
Diamidostilben	schwarz	rothviolett

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen durch Combination von 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit 1 Aequivalent der Disazoverbindungen von folgenden Paradiaminen: Benzidin, o-Tolidin, o-Methylbenzidin, Dianisidin, Diamidostilben, Diamidoäthoxydiphenyl.
2. Verfahren zur Darstellung von violetten Disazofarbstoffen durch Combination von 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolsulfosäure in neutraler oder schwach saurer Lösung mit 1 Aequivalent der unter 1. bezeichneten Disazoverbindungen.

Nr. 55649. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 21. Mai 1889.

In der Patentschrift Nr. 51504 ist eine Reihe echter Azofarbstoffe für Druck und Färberei beschrieben, welche sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen, den Amidooxytoluylsäuren, ableiten.

Dass diese Farbstoffe die Eigenthümlichkeit besitzen, mit Chrom einen festen und beständigen Lack zu bilden, ist dort den allen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen, sowie der Orthostellung derselben zu einander zugeschrieben.

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen hat sich ergeben, dass auch die den Amidosalicylsäuren isomeren Amido-p-oxybenzoësäuren in gleicher Weise zu Farbstoffen führen, welche mit Chrom einen beständigen Lack zu bilden vermögen und so zu Druckzwecken geeignet sind.

Es muss mithin die Fähigkeit dieser Producte, mit Chrom eine feste Verbindung einzugehen, vor allem den in denselben enthaltenen Carboxylgruppen zugeschrieben werden.

Unerwähnt soll jedoch nicht bleiben, dass hier auch die Stellung der Hydroxylgruppe nicht ohne Bedeutung ist, denn die sich von den Amido-p-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe besitzen nicht das in-

tensive Färbevermögen wie die sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen ableitenden und sind nicht wie jene zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder Wolle im sauren Bade verwendbar, sondern fast nur zum Druck geeignet.

Die sich direct von den Amido-p-oxybenzoësäuren ableitenden Farbstoffe beanspruchen wenig Interesse, da sie meist zu leicht löslich sind und nicht genügend echt auf der Faser fixirt werden.

Technisch brauchbare Resultate erhält man vor allem erst bei Einführung von α-Naphtylamin in ihre Farbstoffmolecüle.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Classe von Farbstoffen ist genau dasselbe wie das des Patentes Nr. 51504.

Die Diazoverbindungen von den Amido-p-oxybenzoësäuren werden in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylamin gekuppelt und in dieser essigsauren Lösung direct weiter diazotirt und dann die erhaltenen Diazoverbindungen auf Amine und Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken gelassen.

Unter Amido-p-oxybenzoësäure wird hier speciell die durch Nitrirung von p-Oxybenzoësäure und Reduction dieser Nitroverbindung erhaltene Amido-p-oxybenzoësäure verstanden.

Darstellung des sogenannten Zwischenproductes: Amido-p-oxybenzoësäure + α-Naphtylamin.

Amido-p-oxybenzoësäure wird auf bekannte Weise diazotirt und die unlösliche hell gefärbte Diazoverbindung von 5 kg Nitritgehalt in eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen.

Die Bildung des Zwischenproductes geht nur langsam vor sich. Auf Zusatz von essigsaurem Natron und nach 24 stündigem Stehen ist dasselbe gebildet und hat sich in braunrothen Nädelchen abgeschieden. Das so erhaltene Product löst sich mit rein gelbrother Farbe in Alkalien und druckt gelbroth.

Zur Weiterdiazotirung dieses Amidoazofarbstoffes ist es nicht erforderlich, denselben zu isoliren, sondern es kann direct zu der essigsauren Lösung die berechnete Menge Nitrit zugegeben werden. Man macht salzsauer und lässt 3 bis 4 Stunden stehen.

Die gelb gefärbte, zum Theil gelöste Diazoverbindung wird mit Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt und die so isolirte Diazoverbindung auf die unten aufgeführten Componenten einwirken gelassen, wobei, wie bekannt, die Amine in essigsaurer, die Phenole in alkalischer Lösung gekuppelt und erstere zur Vollendung der Einwirkung noch auf 80° erwärmt werden. Man erhält so folgende Resultate:

m-Phenylendiamin braun,
α-Naphtylamin violett,
m-Sulfanilsäure braun,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Nevile-Winther) dunkelbraun,

β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) dunkelbraun,
β-Naphtylamindisulfosäure R dunkelbraun,
Phenol gelbbraun,
Resorcin rothbraun,
Salicylsäure gelbbraun,
α-Naphtol braun,
β-Naphtol braun,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) violettschwarz,
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve) violettschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) gelbbraun,
β-Naphtolmonosulfosäure (F-Säure) violettschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) blauschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf) violett,
β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure) violett,
α-Naphtolcarbonsäure violett,
α-Naphtolsulfocarbonsäure violett,
β-Naphtolsulfocarbonsäure braun,
β_1=β_1-Dioxynaphtalin braun,
α_1=α_1-Dioxynaphtalinsulfosäure braun.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Druck, darin bestehend, dass man die durch Nitrirung von p-Oxybenzoësäure und Reduction der Nitroverbindung entstehende Amido-p-oxybenzoësäure mit α-Naphtylamin kuppelt, diesen Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, m-Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure (Nevile-Winther), β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtylamindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Piria), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtolmonosulfosäure (F-Säure), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf), β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure), β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G, α-Naphtolcarbonsäure, α-Naphtolsulfocarbonsäure α_1=α_1-Dioxynaphtalin, β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Nr. 55798. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin bezw. Tolidin und o-Oxy-p-toluylsäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 13. August 1889.

In den Patentschriften Nr. 31658 und 44906 sind gelbe, direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von 1 Mol.

der Tetrazoverbindung von Benzidin und Tolidin auf 2 Mol. Salicylsäure bezw. Kresolcarbonsäure erhalten werden. In der Patentschrift Nr. 44797 ist sodann gezeigt worden, dass sich die nach dem Patent Nr. 31658 zur Darstellung von substantiven Farbstoffen zum ersten Male angewendete Salicylsäure vortheilhaft zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe verwenden lässt, wenn man 1 Mol. derselben nur mit 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid bezw. Tetrazoditolylchlorid kuppelt und das so gebildete Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält, mit irgend einem Farbstoffcomponenten verbindet.

Wie die Salicylsäure verhält sich nun auch das nach dem Patent Nr. 44906 zur Darstellung gelber direct färbender Farbstoffe verwendete nächst höhere Homologe derselben, die o-Oxy-p-toluylsäure ($COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$). 1 Mol. einer Tetrazoverbindung giebt mit 1 Mol. derselben sogenannte Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und befähigt sind, sich mit Farbstoffcomponenten unter Bildung sogenannter gemischter Farbstoffe zu vereinigen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist das des Patentes Nr. 44797.

Die Zwischenproducte erhält man durch Einlaufenlassen der berechneten Menge o-Oxy-p-toluylsäure in eine essigsaure Lösung der Tetrazoverbindung und Neutralisiren mit Soda.

Die Farbstoffe selbst erhält man auf die übliche Weise, indem man das Zwischenproduct in eine essigsaure Lösung der Amine und alkalische Lösung der Phenole einträgt und erstere nach 12stündigem Stehen und Erwärmen auf 80° mit Alkali alkalisch macht.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich, entsprechend den gemischten Salicylsäurefarbstoffen durch grosse Echtheit gegen Licht und Walke aus.

Im Folgenden findet sich allein die Charakterisirung der neuen Farbstoffe, indem das Verfahren zur Darstellung derselben genau das des Patentes Nr. 44797 ist.

	Benzidin + 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure	Tolidin + 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure
Sulfanilsäure	rothstichig gelb	rothstichig gelb
Diphenylaminsulfosäure	rothgelb	rothgelb
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	gelbroth	gelbroth
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	gelbroth	gelbroth
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	roth	roth
β-Naphtylamindisulfosäure R	roth	roth
Phenol	gelb	gelb
Resorcin	gelbroth	gelbroth
Resorcylsäure	gelbroth	gelbroth
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria und Laurent)	braunroth	braunroth

	Benzidin + 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure	Tolidin + 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf'sche und die des Patentes Nr. 45776)	braunroth	braunroth
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	gelbroth	gelbroth
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer und F-Säure)	braunroth	braunroth
β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure)	braunroth	braunroth
β-Naphtoldisulfosäure (R und G)	gelbroth	gelbroth
α-Naphtolcarbonsäure	braunroth	braunroth
β_1=β_1-Dioxynaphtalin	braun	braun
α_1—β_1-Dioxynaphtalin	braun	braun
β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	braun	braun
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz . . .	braun	braun

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis braunrother gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle von Salicylsäure in dem Verfahren des Patentes Nr. 44797 hier 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure auf 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid zur Darstellung sogenannter Zwischenproducte einwirken lässt und dieselben dann mit den folgenden Farbstoffcomponenten combinirt.

m-Sulfanilsäure,
Diphenylaminsulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfos. (Piria),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Resorcylsäure,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria u. Laurent),
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf'sche und die des Patentes Nr. 45776),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer, Bayer und F-Säure),
β-Naphtoldisulfosäure (R-, G- u. F-Säure),
α-Naphtolcarbonsäure,
β_1=β_1-Dioxynaphtalin,
α_1—β_1-Dioxynaphtalin (unter Benutzung des durch Patent Nr. 49979 geschützten Verfahrens),
β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure,
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz.

Nr. 55837. Cl. 8. Verfahren zum Färben von Leder und anderen gerbstoffhaltigen Stoffen mit Hülfe von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 21. Februar 1890.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass gelbe und braune Färbungen erzeugt werden, wenn man Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen

aromatischer Amine auf gerbstoffhaltige Stoffe, wie Leder, Jute, Cocosnussfaser, Holz, oder mit Tannin, Sumach oder Catechu präparirte Baumwolle oder Seide einwirken lässt. Diese Färbungen entstehen dadurch, dass die erwähnten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen sich mit dem Gerbstoff zu Azofarbstoffen verbinden oder verkuppeln.

Man färbt nach dem neuen Verfahren in der Weise, dass man die betreffenden Stoffe mit der wässerigen Lösung einer fertigen Diazo- bezw. Tetrazoverbindung oder mit den zur Herstellung einer solchen erforderlichen Lösungen benetzt oder durchtränkt. Behandelt man die zu färbenden Stoffe vor oder nach der Ausführung des geschilderten Verfahrens mit wässerigen Auflösungen von Natriumacetat, kohlensauren oder ätzenden Alkalien, so werden die Färbungen intensiver.

Dieselbe Diazo- bezw. Tetrazoverbindung liefert auf verschiedenen Holzarten: Eichen-, Nussbaum-, Weidenholz u. s. w., verschiedene Färbungen.

Baumwolle und Seide lassen sich nach dem neuen Verfahren nur dann färben, wenn sie vorher nach den in der Färberei üblichen Methoden mit Tannin, Sumach oder Catechu gebeizt worden sind. Je nachdem die Gerbsäure auf den Stoffen mit Brechweinstein, Thonerde, Zinnoxyd, Eisenoxyd oder anderen Metallbeizen fixirt wurde, sind die durch eine und dieselbe Diazo- bezw. Tetrazoverbindung erzeugten Färbungen von einander verschieden, sie schwanken aber immer zwischen Gelb und Braun.

Als aromatische Amine kommen zur Anwendung: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (käuflich), m-Nitranilin, p-Nitranilin, Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107°), Nitro-p-toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 4 : 6$), Nitro-m-xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$), Nitro-p-xylidin ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5$), Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Phenylendiamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol (aus o-Toluidin), Benzidin, Tolidin (aus o-Nitrotoluol), Sulfanilsäure und Toluidinsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$).

Beispiel I.

9,3 kg Anilin werden mit 24 kg Salzsäure (vom Aequivalentgewicht 120) und 100 bis 1000 Liter Wasser versetzt und unter Umrühren und Abkühlen mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit (zu 98 Proc.) in der dreifachen Menge Wasser diazotirt. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung streicht man auf lohgares Leder, welches mit 1 bis 10 procentiger Natriumacetatlösung getränkt ist. Fast augenblicklich erscheint auf dem Leder eine gelbe Färbung, deren Stärke sich nach dem Verdünnungsgrade der Lösungen von Diazobenzolchlorid und Natriumacetat richtet.

Beispiel II.

9,3 kg Anilin werden in 24 kg Salzsäure (vom Aequivalentgewicht 120) und 100 Liter Wasser gelöst. Ausserdem wird eine Auflösung

von Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser bereitet. Indem man zunächst die Anilin- und dann die Nitritlösung oder zuerst die letztere und dann die erstere auf gerbstoffhaltiges Leder aufträgt, erzeugt man auf demselben eine gelbe, je nach der Concentration der Flüssigkeiten mehr oder weniger intensive Färbung.

Beispiel III.

17,3 kg Sulfanilsäure werden zusammen mit 12 kg Natronlauge (vom Aequivalentgewicht 120) und 7 kg Natriumnitrit (von 98 Proc.) in 100 Liter Wasser gelöst. Wird diese Lösung auf lohgares Leder aufgetragen, das letztere darauf mit verdünnter (etwa doppelt normaler) Salzsäure bestrichen und schliesslich mit Wasser gewaschen, so ergiebt sich eine Färbung, welche der mit Anilin erzeugten ähnlich ist.

In derselben Weise verfährt man bei Anwendung der anderen oben genannten gerbstoffhaltigen Stoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung gelber und brauner Färbungen auf gerbstoffhaltigen Stoffen, wie Leder, Jute, Cocosnussfaser, Holz und mit Tannin, Sumach oder Catechu präparirter Baumwolle oder Seide, darin bestehend, dass man Azofarbstoffe aus Gerbstoff und den Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine direct auf den betreffenden Stoffen durch Behandlung derselben mit den erwähnten Diazolösungen entwickelt.

Nr. 55878. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-β-amidothionaphtol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 55222 vom 27. August 1889.

Vom 14. December 1889.

Ersetzt man die in der Patentschrift Nr. 55222 genannten benzylirten primären Basen der Anilinreihe durch Benzyl-β-naphtylamin, so erhält man glatt das Benzenyl-β-amidothionaphtol nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7(\beta)NHCH_2C_6H_5 + 3S = C_{10}H_6\begin{cases}(\beta)N\\(\alpha)S\end{cases}\!\!>CC_6H_5 + 2H_2S.$$

Das Benzenylamidothionaphtol gewinnt man aus der nach obiger Reaction erhaltenen Schmelze am bequemsten durch Lösen der letzteren in Benzol und Versetzen mit Petroläther bis zum beginnenden Krystallisiren. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich das Benzenylamidothionaphtol rein erhalten. Das Benzenylamidothionaphtol schmilzt bei 107 bis 108°; es liefert beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptmenge nach eine bei 202 bis 203° schmelzende Mononitroverbindung.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzenyl-β-amidothionaphtol, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 55222 die daselbst genannten primären Basen der Anilinreihe durch β-Naphtylamin ersetzt und demgemäss Benzyl-β-naphtylamin mit Schwefel auf 200 bis 230° erhitzt.

Nr. 56456. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 20. December 1889.

In dem Patent Nr. 44045 und dessen Zusätzen sind Farbstoffe beschrieben, die dadurch entstehen, dass Nitramine zuerst in Azoxyamine verwandelt und letztere sodann als Diazokörper mit Phenolen oder Aminen gepaart werden.

Dieselben und ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn zunächst die Nitramine mit Phenolen oder Aminen gepaart und darauf die so erhaltenen Verbindungen im alkalischen Bade mit geeigneten Reductionsmitteln (Zinkstaub, arsenige Säure, Zinn, Zinnoxydul, Traubenzucker oder Formaldehyd) behandelt werden.

Folgende Nitramine kommen zur Anwendung: p- und m-Nitranilin, Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107° und 127° C.), Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 78° C.) und das bei 123° C. schmelzende Nitroxylidin.

Beispiel I.

Darstellung eines Azofarbstoffes aus dem bei 127° C. schmelzenden Nitro-o-toluidin.

Das Nitro-o-toluidin wird nach allgemein bekannten Methoden diazotirt und mit α-Naphtol-α-sulfosäure (der Naphtylaminsulfosäure von Piria entsprechend) gepaart. Von diesem Farbstoff werden 43,5 kg in 2200 Liter Wasser gelöst, darauf der Lösung 40 Liter Natronlauge (40° B.) und 15 kg arsenige Säure zugesetzt und dann die Mischung unter Umrühren auf eine Temperatur erwärmt, die von 40° C. bis zur Siedehitze gesteigert werden kann.

In 1 bis 4 Stunden, je nach der angewendeten Temperatur, ist die Reaction beendet. Der Farbstoff wird als grünschillernde, metallglänzende Masse ausgeschieden. Dieser Azoxyfarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade violett.

Beispiel II.

Darstellung eines Azoxyfarbstoffes aus p-Nitranilin.

Der in der Patentschrift Nr. 6715 beschriebene Farbstoff aus Diazo-p-nitrobenzol und β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) wird als Rohstoff

angewendet. 55 kg desselben werden in 2750 Liter heissem Wasser gelöst, dem 76 Liter Natronlauge (40° B.) zugegeben werden; in diese Mischung lässt man eine Lösung von 17,5 kg Traubenzucker in 350 Liter Wasser einfliessen und erhitzt auf eine zwischen 40 und 80° C. liegende Temperatur. Nach 1 bis 4 Stunden wird der gebildete Farbstoff ausgesalzen.

Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade blau.

Beispiel III.

Darstellung eines Farbstoffes aus Nitro-o-toluidin vom Schmelzpunkt 107° C.

Das nitrirte o-Toluidin wird zunächst mit α-Naphtol-α-sulfosäure gepaart. 45 kg von diesem Farbstoff, 2250 Liter Wasser und 56 Liter Natronlauge (40° B.) werden gemischt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt; dann werden nach und nach unter Umrühren 13,75 kg Zinkstaub (80 procentig) eingetragen. Nach $1^1/_2$ Stunden ist die Reaction beendet.

Der durch Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff ist identisch mit dem in der Patentschrift Nr. 44045 beschriebenen und färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade glänzend roth.

In ähnlicher Weise wird mit den anderen oben aufgeführten Nitraminen verfahren.

Sämmtliche auf diesem Wege erhaltenen Farbstoffe sind mit den aus Azoxyaminen direct erhaltenen, in der Patentschrift Nr. 44045 nebst Zusätzen beschriebenen identisch.

So werden nach erfolgter Reduction des Azofarbstoffes aus m-Nitranilin, Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107° C.), Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 78° C.) oder Nitroxylidin (Schmelzpunkt 123° C.) und Paarung mit α-Naphtol-α-sulfosäure glänzend rothe Farbstoffe von verschiedener Nuance erhalten; ausserdem aus p-Nitranilin oder Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 123° C.) und α-Naphtol-α-sulfosäure violette Farbstoffe; mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) und p-Nitranilin ein blauer Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen durch Paarung der Diazoverbindungen von p-Nitranilin mit α-Naphtol-α-sulfosäure (der Naphtylaminsulfosäure von Piria entsprechend) oder mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), von m-Nitranilin, der Nitro-o-toluidine (Schmelzpunkt 107° bezw. 127° C.), von Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 78° C.) oder von Nitroxylidin (Schmelzpunkt 123° C.) mit der oben genannten α-Naphtol-α-sulfosäure, und Reduction der auf diese Weise dargestellten nitrirten Azofarbstoffe mittelst Zinkstaub, arseniger Säure, Traubenzucker, Formaldehyd, Zinn oder Zinnoxydul in alkalischer Flüssigkeit.

Nr. 56500. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 27. August 1889.

In dem Patente Nr. 35341 ist gezeigt worden, dass Tetrazoditolyl mit α- oder β-Naphtol oder Dioxynaphtalin und deren Mono- und Disulfosäuren violette bis rothbraune Farbstoffe liefert und kurze Zeit darauf ist in den Patenten Nr. 38802 und 40247 die Einwirkung von Tetrazodiphenyläthern auf α- oder β-Naphtol, Dioxynaphtalin oder deren Sulfosäuren zur Darstellung grünblauer Farbstoffe patentirt worden; sei es, dass man die Tetrazoverbindungen direct auf 2 Mol. dieser Phenole einwirken lässt oder zuerst mit 1 Mol. sogenannte Zwischenproducte darstellt und diese dann mit 1 Mol. eines anderen Phenols bezw. dessen Sulfosäure combinirt.

Durch das Patent Nr. 46134 ist die Darstellung von Azofarbstoffen unter Anwendung jener Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls geschützt, welche zwischen Tolidin und Diamidodiphenoläther liegen und je zur Hälfte aus Tolidin und Diamidodiphenoläther bestehen.

Die Tetrazoverbindungen dieser Körper mussten selbstverständlich wie diejenigen des Tolidins bei ihrer Einwirkung auf Naphtole und deren Sulfosäuren blaue, direct färbende Farbstoffe geben, welche genau zwischen denjenigen der oben citirten Patente liegen, was auch thatsächlich der Fall ist.

Es ist nun gefunden worden, dass die Tetrazoverbindungen der ätherificirten Oxydiphenylbasen, ebenso wie die Tetrazodiphenoläther mit Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren und zugleich mit den Dioxynaphtalinmonosulfosäuren brauchbare, Baumwolle direct blau färbende Azofarbstoffe liefern, welche theilweise sogar grünblauer sind, als die bis jetzt im Handel befindlichen blaustichigsten Marken, welche sich vom Tetrazodiphenoläther und Naphtolsulfosäure ableiten.

Von den Dioxynaphtalinsulfosäuren seien hier speciell diejenigen erwähnt, welche durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229) der β-Naphtoldisulfosäure G (Patent Nr. 3229) der β-Naphtoldisulfosäure F (Patent Nr. 44079) und der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) entstehen.

Von diesen Dioxynaphtalinsulfosäuren geben sehr schöne grünblaue, direct färbende Farbstoffe die beiden sogenannten Dioxynaphtalinsulfosäuren S und G, ein Blau erhält man mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, ein Violettblau mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure F. Das Verfahren zu ihrer Darstellung ist genau dem in der Patentschrift Nr. 38802 beschriebenen gleich.

Selbstverständlich bilden sich auch hier bei Anwendung von nur

1 Mol. der Tetrazoverbindungen jener ätherificirten Oxydiphenylbasen auf nur 1 Mol. von den Dioxynaphtalinsulfosäuren Zwischenproducte, welche an sich noch keine Farbstoffe sind, aber die Fähigkeit besitzen, sich mit 1 Mol. einer anderen Dioxynaphtalinsulfosäure zu blauen direct färbenden Farbstoffen zu verbinden. Das Verfahren zur Darstellung dieser Zwischenproducte und Farbstoffe schliesst sich genau dem im Patent Nr. 40247 beschriebenen Verfahren an und bedarf hier keiner weiteren Beschreibung.

Von den so erzielten Farbstoffen sind die sich von der Dioxynaphtalinmonosulfosäure F ableitenden etwas rothstichig blau, während die übrigen rein blau bis grünblau sind.

Patentansprüche:

In dem durch Patent Nr. 46134 geschützten Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man:

a) die Aether des Tetrazomonooxydiphenyls bezw. des Tetrazomonooxyphenyltolyls statt auf die dort genannten Phenolsulfosäuren auf diejenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren einwirken lässt, welche sich aus der β-Naphtoldisulfosäure R, der β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229, ferner der β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes Nr. 44079 und der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien bilden lässt;

b) die Aether des Tetrazooxydiphenyls bezw. des Tetrazomonooxyphenyltolyls (1 Mol.) auf 1 Mol. jener unter a) Dioxynaphtalinsulfosäure zur Darstellung von Zwischenproducten einwirken lässt und diese mit 1 Mol. einer anderen Dioxynaphtalinmonosulfosäure combinirt.

Nr. 56593. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

(Uebertragen auf die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.)

Zusatz zum Patente Nr. 53666 vom 2. Februar 1890.

Vom 25. September 1890.

In dem Hauptpatent ist gezeigt worden, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins ein Farbstoff entsteht, der ungebeizte Baumwolle mit goldgelber Nuance anfärbt.

In ganz analoger Weise lässt sich nun auch die Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure in einen gelben Farbstoff überführen. Zu seiner Darstellung verfährt man z. B. folgendermaassen:

80 kg Natronsalz der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure werden mit 1000 Liter Wasser gelöst, mit Eis versetzt und unter Zusatz von 80 kg Salzsäure (20,5° B.) mit 16 kg Natriumnitrit diazotirt. Hierauf

fügt man 150 kg Salmiakgeist (25° B.) hinzu, wobei unter Schäumen eine intensiv orangerothe Lösung entsteht.

Das weitere Verfahren ist das im Hauptpatent angegebene. Der Farbstoff bildet ein gelbbraunes, in Wasser leicht mit goldgelber Farbe lösliches Pulver. Die Nuance, die er der ungebeizten Baumwolle mittheilt, ist fast genau dieselbe wie die des Farbstoffes aus Primulin. Ganz wie dieser wird er durch Lauge intensiv orangeroth gefärbt. Dagegen findet in dem Verhalten zu Nitrit ein wesentlicher Unterschied statt, indem der Farbstoff aus der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure sich nicht mehr diazotiren lässt, während derjenige aus Primulin noch fähig ist, die Hälfte von dem Nitrit aufzunehmen, welches das angewandte Primulin gebrauchte.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben, ungebeizte Baumwolle färbenden Farbstoffes, darin bestehend, dass man statt der im Hauptpatente Nr. 53666 angegebenen Diazoverbindung des Primulins die Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure auf Ammoniak einwirken lässt.

Nr. 56651. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in Alkohol leicht löslichen Thiometaxylidin.

Dahl u. Co. in Barmen.

(Uebertragen auf die Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Vom 21. August 1888.

In den Patenten Nr. 35790 und 48465 ist gezeigt worden, dass die durch Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin bei höherer Temperatur entstehenden Basen bezw. die Sulfosäuren derselben fähig sind, sich mit Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren und analogen Farbstoffcomponenten zu combiniren unter Erzeugung von bemerkenswerthen Azofarbstoffen.

Eine gleiche Eigenschaft kommt auch den durch Erhitzen von Schwefel mit m-Xylidin entstehenden Basen und deren Sulfosäuren zu.

Erhitzt man 1 Mol. m-Xylidin mit 1 bis 2 Atomen Schwefel auf 220 bis 250° und extrahirt die Rohschmelze mit dem zehnfachen Gewicht siedenden starken Alkohols, so wird sie in eine in letzterem leicht lösliche Fraction (Thioxylidin A) und eine schwer lösliche (Thioxylidin B) zerlegt.

Im Nachstehenden ist die Darstellung der von dem Thioxylidin A sich ableitenden Farbstoffe erläutert:

50 kg der Base (Thioxylidin A) werden in 22,5 kg Schwefelsäure (66° B.) gelöst, die Lösung in 250 Liter Wasser unter Zugabe von 250 kg Eis unter Umrühren eingetragen und alsdann mit 40 Liter einer 5 procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Die so entstehende Lösung der Diazoverbindung wird nach kurzem Stehen in eine mit Eis gekühlte

Mischung von 10 kg β-naphtol-α-monosulfosaurem Natron, 500 Liter Wasser und 37 kg calcinirter Soda eingetragen. Nach mehrtägigem Stehen wird der gebildete Farbstoff wie gewöhnlich aufgearbeitet. Derselbe stellt ein braunrothes Pulver dar, das sich in Wasser mit schön rother Farbe löst und ungebeizte Baumwolle schön ponceauroth färbt. Die Färbung wird weder durch Säure, noch durch Alkali verändert. Auf mit Türkischrothöl gebeizter Baumwolle giebt es satte alizarinähnliche Färbungen.

Die Färbungen auf Wolle sind sehr walkecht, diejenigen auf Seide ungemein beständig gegen heisses Wasser und selbst gegen heisse Seifenlösung.

In analoger Weise sind weiter folgende Combinationen des Thioxylidins A dargestellt worden, welche gleichfalls, wenn auch theilweise ungenügend, den Charakter substantiver Farbstoffe besitzen. Mit:

β-Naphtol-β-monosulfosäure . .	blaustichigroth,
β-Naphtol-α-disulfosäure	ponceauroth,
β-Naphtol-β-disulfosäure	bordeauxfarben,
Naphthionsäure	orangeroth bis ziegelroth.

Die Sulfosäure des Thioxylidins A, welche für sich Baumwolle kaum gelb färbt, liefert bei Combination mit Naphtolsulfosäuren etc. ähnliche Nuancen wie die Muttersubstanz, welche indessen geringere Affinität zur Baumwolle besitzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen und bordeauxfarbenen Azofarbstoffen durch Combination des in Alkohol leicht löslichen geschwefelten Xylidins (Thioxylidin A) mit β-Naphtol-α- und β-monosulfosäure, β-Naphtol-α- und β-disulfosäure und Naphthionsäure.

Nr. 57007. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 55024 vom 13. October 1889.

Vom 2. September 1890.

Von den Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Austausch einer Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus den β-Naphtylamindisulfosäuren erhalten werden, liefert, wie im Hauptpatent beschrieben ist, namentlich die γ-Verbindung werthvolle Azofarbstoffe. Erfinder haben nun in der α-Reihe eine isomere Amidonaphtolsulfosäure gefunden, welche mit den verschiedenen Diazokörpern ausserordentlich echte Farbstoffe liefert, die in ihrem Verhalten denjenigen aus der γ-Säure gleichen. Diese neue Amidonaphtolsulfosäure, welche mit dem Buchstaben B bezeichnet werden soll, wird folgendermaassen gewonnen: Die β_1-β_3-Naphtalindisulfosäure geht bei der Nitrirung in Mononitrosäure über.

Reducirt man das rohe Nitrirungsproduct, so lässt sich aus der neutralen Lösung mittelst Kochsalzes das Natronsalz einer α-Naphtylamindisulfosäure abscheiden, welche mit α-Naphtylamindisulfosäure B bezeichnet wird. Diese Säure ist zuerst durch das Patent Nr. 27346 bekannt geworden. Die Abspaltung einer Sulfogruppe wird am besten wie folgt ausgeführt:

30 kg Natronsalz der α-Naphtylamindisulfosäure B werden mit 40 kg Natronhydrat und 60 Liter Wasser 6 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 200 bis 210° C. erhitzt. Dabei ist zu bemerken, dass je nach den Einwirkungsbedingungen neben der Amidonaphtolsulfosäure B eine Isomere erhalten wird, welche in Wasser leicht löslich ist.

Nach dem Erkalten verdünnt man die Masse, aus der ein Theil des Natronsalzes der gebildeten Amidonaphtolsulfosäure B in Form von gelben durchscheinenden Blättern abgeschieden ist, mit Wasser und säuert an. Die Amidonaphtolsulfosäure B scheidet sich in Form farbloser glänzender Nädelchen aus, die isomere Säure bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser rein erhalten.

Die Amidonaphtolsulfosäure B liefert mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche gelbe Diazoverbindung. Letztere geht bei der Abspaltung der Diazogruppe mittelst Alkohol in die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure über. Das Natronsalz der Amidonaphtolsulfosäure B ist leicht löslich und wird (im Gegensatz zu der bekannten o-Amido-β-naphtol-β-sulfosäure) durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert. Die Säure besitzt wahrscheinlich die Constitution $OH:SO_3H:NH_2 = 2:6:8$ und steht mithin der γ-Amidonaphtolsulfosäure nahe, welche vermuthlich $NH_2:SO_3H:OH = 2:6:8$ enthält.

Die Farbstoffe, welche aus Diazokörpern und der Amidonaphtolsulfosäure B entstehen, zeigen auffallend dunkle Töne und eignen sich vermöge ihrer Echtheit gegen Wäsche und Licht zur Erzeugung dunkler Modefarben auf Wolle. In der gleichen Weise wie bei γ-Amidonaphtolsulfosäure lassen sich auch hier zwei Reihen von Farbstoffen darstellen, je nachdem man in saurer oder in alkalischer Lösung arbeitet.

Das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe ergiebt sich aus folgenden Beispielen:

I. 23 kg Naphthionsäure werden diazotirt und die Diazoverbindung in die mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 25 kg Amidonaphtolsulfosäure B eingetragen. Der gebildete Farbstoff ist leicht löslich; er wird durch Kochsalz krystallinisch ausgefällt. Er färbt Wolle in saurem Bade violett.

II. Lässt man die Diazoderivate derjenigen Körper, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, auf die Amidonaphtolsulfosäure B einwirken, so erhält man grünschwarze Farbstoffe. 36 kg β-Naphtylamin-γ-disulfosäure werden diazotirt und mit 14,3 kg α-Naphtylamin in salzsaurer Lösung zusammen gebracht.

Nach kurzem Stehen werden 7 kg Nitrit hinzugefügt; sobald alles in Lösung gegangen ist, lässt man in die alkalisch gehaltene Lösung von 30 kg amidonaphtolsulfosaurem Natron einfliessen. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt.

Die analog herstellbaren Derivate anderer Diazokörper zeigen folgende Färbeeigenschaften:

	bei alkalischer Bildung	bei schwach saurer Bildung
Anilin	bordeaux	braun
α-Naphtylamin	violett	rothbraun
β-Naphtylamin	rothviolett	gelbbraun
p-Sulfanilsäure	bordeaux	ziegelroth
Naphthionsäure	blauviolett	roth
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner)	rothviolett	ziegelroth
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	violett	braun
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	violett	gelbroth
α-Naphtylamin-α-disulfosäure	violett	roth
Amidoazobenzol	röthlich schwarz	korinth
Amidoazotoluol	bläulich schwarz	violett
p-Nitranilin	blauschwarz	bordeaux
diazotirte α-Naphtylamin-α-disulfosäure, combinirt mit α-Naphtylamin	grünlich	—
diazotirte β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, combinirt mit α-Naphtylamin	grünlich	—

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentanspruches 1 des Hauptpatentes, indem an Stelle von γ-Amidonaphtolsulfosäure die Amidonaphtolsulfosäure B in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen folgender Körper verbunden wird: Anilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Sulfanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner), β-Naphtylaminmonosulfosäure F, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-α-disulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, p-Nitranilin, diazotirte α-Naphtylamin-α-disulfosäure, combinirt mit α-Naphtylamin, diazotirte β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, combinirt mit α-Naphtylamin.
2. Neuerung in dem Verfahren des Patentanspruches 2 des Hauptpatentes, indem an Stelle von γ-Amidonaphtolsulfosäure die Amidonaphtolsulfosäure B in neutraler oder schwach saurer Lösung mit den folgenden Diazoverbindungen combinirt wird: Anilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Sulfanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner), β-Naphtylaminmonosulfosäure F, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-α-disulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, p-Nitranilin.

Nr. 57021. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 7. Juni 1890.

Die Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäure S, welche sich durch Verschmelzen der α-Naphtoldi- bezw. α-Naphtoltrisulfosäure S erhalten lassen, liefern bekanntlich mit Diazobenzol und seinen Homologen prachtvolle blaurothe Farbstoffe, welche in Klarheit und Schönheit der Nuance dem Säurefuchsin wenig nachstehen und dasselbe bezüglich der Lichtechtheit wesentlich übertreffen.

Während nun die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit anderen Diazoverbindungen, z. B. Diazoazobenzol, den Diazonaphtalinen fast unlösliche, mit den Sulfosäuren dieser Diazoverbindungen aber meist stumpfe und rothviolette Farbstoffe giebt, bilden sich aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S sehr werthvolle und klare violette, blaue und blaugrüne Säurefarbstoffe, wie solche in der Azoreihe bisher nicht bekannt geworden sind.

Dieselben zeichnen sich zudem durch ein grosses Egalisirungsvermögen aus, und die damit hergestellten Färbungen besitzen einen hervorragenden Grad von Lichtechtheit.

Die Darstellung der Farbstoffe vollzieht sich durch Einwirkung molecularer Mengen einer Diazoverbindung auf die neue Dioxynaphtalindisulfosäure S in Gegenwart von essigsauren, kohlensauren oder fixen Alkalien.

Beispiele:

I. Violetter Farbstoff.

143 kg α-Naphtylamin werden vorsichtig in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung diazotirt und mit einer kalten, durch Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltenen Lösung von 364 kg saurem, dioxynaphtalindisulfosaurem Natron S zusammen gebracht. Der Farbstoff bildet sich erst nach einigem Stehen. Durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich derselbe krystallinisch aus.

Er färbt Wolle im sauren Bade sehr klar bläulich violett.

II. Blauer Farbstoff.

159 kg α-Amido-β-naphtoläther werden in stark saurer Lösung unter guter Kühlung diazotirt und mit einer wässerigen Lösung von 364 kg dioxynaphtalindisulfosaurem Natron S und überschüssigem Natriumacetat vereinigt.

Die Bildung des Farbstoffes ist nach 24 Stunden beendet und derselbe als blauer Niederschlag ausgefallen.

Er färbt Wolle im sauren Bade klar grünstichig blau.

Ersetzt man in diesem Beispiel das α-Naphtylamin oder den Amidonaphtoläther durch andere Diazoverbindungen, so erhält man folgende Resultate:

Mit	Amidoazobenzol	ein	Rothviolett,
„	Amidoazotoluol	„	Dunkelviolett,
„	Amidoazoxylol	„	Dunkelblauviolett,
„	Amidoazobenzolmonosulfosäure .	„	leicht lösliches Rothviolett,
„	Amidoazotoluolmonosulfosäure .	„	„ „ Violett,
„	α-Naphtylamin	„	Violett,
„	β-Naphtylamin	„	Violettroth,
„	α-Naphtylaminmonosulfosäure .	„	Violett,
„	β-Naphtylaminmonosulfosäure .	„	Violettroth,
„	α-Amido-β-naphtoläther . . .	„	grünstichiges Blau,
„	α-Amido-α-naphtoläther . . .	„	Blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten und blauen Woll-Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α- oder β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α-Amido-β-naphtoläther oder α-Amido-α-naphtoläther auf die Dioxynaphtalindisulfosäure S einwirken lässt.

Nr. 57095. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Thioparatoluidinsulfosäuren.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 10. Januar 1889.

Wie bekannt, lassen sich die Sulfosäuren der Thio-p-toluidinreihe diazotiren, und geben dann in Combination mit Aminen, Naphtolen etc. Azofarbstoffe. Dagegen war es bis jetzt nicht bekannt, dass sich die Sulfosäuren der Thio-p-toluidine auch mit Diazoverbindungen combiniren lassen, und auf diese Art Farbstoffe bilden. Sowohl die Sulfosäure des Dehydrothiotoluidins, als auch die des höher geschwefelten p-Toluidins (Primulins) lässt sich leicht mit Tetrazodiphenyl combiniren; die Kuppelung geht nicht sofort vor sich an beiden Diazogruppen, sondern es entsteht, ähnlich wie bei der Combination des Tetrazodiphenyls, mit anderen Amidosulfosäuren erst ein Zwischenproduct mit 1 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure, welches noch eine freie Diazogruppe enthält.

Dieses Zwischenproduct ist roth gefärbt und löst sich nicht in Soda auf. Nach längerem Stehen mit 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure geht die rothe Farbe mehr und mehr in das Orange über und der Niederschlag ist nach achttägigem Stehen in Soda mit goldgelber Farbe löslich. Der auf diese Art entstandene Farbstoff bildet

ein braungelbes Pulver, ist in Wasser leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem, mit etwas Kochsalz versetztem Bade prachtvoll und kräftig gelb.

Die Färbung ist wasser- und seifenecht. Die zur Verwendung gelangende Thio-p-toluidinsulfosäure ist nur von geringem Einfluss auf die entsprechenden Farbstoffe.

Höhere Schwefelung des Paratoluidins bedingt eine etwas röthere Nuance. Die Verwendung von Tolidin an Stelle von Benzidin hat ebenfalls eine etwas röthere Nuance zur Folge.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit diazotirt. Nach einigem Stehen lässt man die Lösung des Tetrazodiphenyls langsam zu einer Lösung von so viel thio-p-toluidinsulfosaurem Natron, als 14 kg Nitrit entspricht, und 40 kg essigsaurem Natron zufliessen. Der Ansatz färbt sich sofort roth, und wird nach mehrtägigem Stehen orange. Sobald sich eine Probe klar in Soda löst, wird der Ansatz mit Soda neutralisirt, auf ca. 80° C. erhitzt, und der Farbstoff mit Kochsalz ausgeschieden. Wie schon oben erwähnt, tritt 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure zu einem rothen Zwischenproduct zusammen. Combinirt man dieses weiter mit 1 Mol. Naphthionsäure, so erhält man einen waschechten, orangerothen Farbstoff. Durch Combination mit 1 Mol. Salicylsäure erhält man ein äusserst waschechtes Gelb, von wenig rötherer Nuance als das nach Beispiel I dargestellte.

Beispiel II.

18,4 kg Benzidin werden mit Natriumnitrit und Salzsäure (gleiche Mengen wie in Beispiel I angegeben) diazotirt, und zu einer, 7 kg Natriumnitrit entsprechenden Menge thio-p-toluidinsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron, gelöst in ca. 500 Liter Wasser gegeben. Nach etwa halbstündigem Rühren ist kein freies Tetrazodiphenyl mehr vorhanden, und werden dann 24 kg naphthionsaures Natron gelöst in ca. 100 Liter Wasser zugesetzt. Unter häufigem Rühren bleibt der Ansatz ca. 8 Tage lang stehen, nach welcher Zeit derselbe mit Soda neutralisirt und auf 80° C. erwärmt, und der Farbstoff dann mit Kochsalz abgeschieden wird.

Beispiel III.

Das nach II erhaltene Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure lässt man unter häufigem Umrühren langsam in eine Lösung von 13,8 kg Salicylsäure und 50 kg Soda einfliessen; nach eintägigem Stehen wird der Ansatz auf ca. 80° C. erhitzt, und dann der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von gelben Azofarbstoffen durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder -tolyl mit 2 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure, welch letztere man erhält, wenn man Dehydrotoluidin oder höher geschwefeltes p-Toluidin (Primulin) oder ein Gemenge von beiden sulfirt.
2. Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder -tolyl und 1 Mol. der unter 1. genannten Thio-p-toluidinsulfosäure auf 1 Mol. Naphthionsäure oder Salicylsäure einwirken lässt.

Nr. 57166. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. August 1889.

Die in dem Verfahren des Patentes Nr. 55567 zur Darstellung blauer, direct färbender Azofarbstoffe verwendeten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren lassen sich mit grossem Vortheil und unter Erzielung eines bedeutenden technischen Effectes durch diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren ersetzen, welche beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) und der β-Naphtoldisulfosäure F (Patent Nr. 44079) mit Alkalien entstehen.

Man erhält so durch Combination von Tetrazodiphenoläther, z. B. mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, einen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle prachtvoll grünlichblau anfärbt und durch seine Nuance, seine Klarheit und grössere Lichtechtheit alle bisher bekannten Producte dieser Gattung übertrifft.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist dasjenige des Patentes Nr. 38802:

34,5 kg salzsaurer Diamidodiphenoläthyläther werden in etwa der 30fachen Menge Wassers gelöst, mit 40 kg concentrirter Salzsäure versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 70 Liter Wasser diazotirt. Alsdann giebt man eine Lösung von 60 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron S und 80 kg Natriumacetat unter beständigem Umrühren hinzu. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich in dunkelblauen Kryställchen aus, welche abfiltrirt, gepresst und getrocknet werden.

Er färbt ungebeizte Baumwolle (am besten ohne Verwendung von Soda oder Potasche) prachtvoll grünlichblau, Wolle in einem mit Glaubersalz und Schwefelsäure versetzten Bade blau an.

Der entsprechende Farbstoff aus der Dioxynaphtalinmonosulfo-

säure F besitzt ähnliche Eigenschaften, nur färbt er nicht grünblau, sondern rein blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen blauen direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 38802 Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther auf diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren einwirken lässt, welche aus den Naphtoldisulfosäuren der Patente Nr. 40571 und Nr. 44079 durch Verschmelzen mit Alkalien entstehen.

Nr. 57331. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 13. Juli 1890.

Durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zunächst auf 1 Mol. Salicylsäure und dann auf 1 Mol. α-Naphtylamin gelangt man zu sogenannten „gemischten Farbstoffen", welche ungebeizte Baumwolle braunroth anfärben und bisher einer directen Anwendung in der Färberei nicht fähig waren.

Unterwirft man dieselben der Einwirkung von salpetriger Säure, so wird die Amidogruppe des in diesen Farbstoffen enthaltenen α-Naphtylamins diazotirt, und es entstehen Diazoverbindungen, die bei der Einwirkung auf Phenole oder Amine zu neuen Farbstoffen führen. Die letzteren sind deshalb besonders werthvoll, weil sie eine Lücke in der Farbenscala der substantiven Azofarbstoffe ausfüllen. Man gelangt, wie sehr leicht aus der Constitution der neuen Farbstoffe zu ersehen ist, welche einerseits Salicylsäure als gelb erzeugende Componenten, andererseits α-Naphtylamin und z. B. Naphtolsulfosäuren als blauschwarz bedingende Factoren enthalten, je nach der Auswahl der zweiten Farbstoffcomponenten zu olive, russisch grün, grau bis tief grauschwarz färbenden Producten.

Als Salicylsäurefarbstoffe haben dieselben die Eigenschaften der bereits bekannten, sich von dieser Säure ableitenden Farbstoffe, sie sind sehr farbkräftig und äusserst lichtbeständig.

Zur Herstellung derselben verfährt man im Allgemeinen wie folgt:

Die Tetrazoverbindungen, unter denen die sich von den bekannten Diaminen ableitenden zu verstehen sind, werden auf 1 Mol. Salicylsäure einwirken gelassen und die gebildeten Zwischenproducte mit 1 Mol. α-Naphtylamin auf bekannte Weise gekuppelt.

Die so erhaltenen gemischten Farbstoffe werden mit Alkali angeschwemmt, mit der berechneten Menge Nitrit versetzt und unter Umrühren durch Ansäuern mit Salicylsäure diazotirt. Nach 12stündigem Stehen ist die Diazotirung beendet, die erhaltenen unlöslichen Diazoverbindungen werden abfiltrirt und in die alkalische oder essig-

saure Lösung eines Phenols eingetragen. Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird direct erwärmt.

Bisher wurden nur die Farbstoffe aus Benzidin, Tolidin und Diamidophenoläther dargestellt. In nachstehenden Beispielen wird das oben in allgemeinen Umrissen angegebene Verfahren specialisirt.

Beispiel I.

18,2 kg des Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin werden mit Wasser angeschlämmt, mit Alkali und einer Lösung von 3 kg Nitrit versetzt, auf 0° abgekühlt und unter Umrühren mit Salzsäure angesäuert. Der anfangs braunschwarze Niederschlag nimmt mit dem Fortschreiten der Diazotirung eine immer hellere Farbe an und wird nach 12 stündigem Stehen braunroth. Man filtrirt und trägt die erhaltene Diazoverbindung in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 10 kg α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther) ein. Durch Erwärmen auf 80° C. scheidet sich der Farbstoff ab, der filtrirt und getrocknet wird.

Derselbe färbt im alkalischen Bade ungebeizte Baumwolle grauschwarz und ist im Handel unter dem Namen Benzograu bekannt.

Beispiel II.

Lässt man die nach Beispiel I. erhaltenen Diazoverbindungen auf eine essigsaure Lösung von 12 kg Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken unter Einhaltung der sonstigen Versuchsbedingungen, so erhält man einen Farbstoff, der im alkalischen Bade ungebeizte Baumwolle russischgrün färbt.

Beispiel III.

30 kg des in bekannter Weise hergestellten Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin werden mit 4 kg Natriumnitrit diazotirt; die erhaltene Diazoverbindung wird abfiltrirt und in eine alkalische Lösung von 18 kg Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) eingetragen. Man erwärmt, salzt den Farbstoff aus, filtrirt und trocknet denselben; er färbt grünschwarz.

Setzt man in vorstehenden Beispielen an Stelle der angewendeten Tetrazoverbindungen Tetrazoditolyl, oder verwendet man als Farbstoffcomponenten andere Naphtolsulfosäuren, so gelangt man zu den Resultaten, welche die Tabelle auf folgender Seite zeigt.

Patentanspruch: Neues Verfahren zur Darstellung sogenannter „gemischter Salicylsäure-Farbstoffe", darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden sogenannten „gemischten Farbstoffe" weiter diazotirt und die erhaltenen neuen Diazoverbindungen auf folgende Componenten einwirken lässt:

α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve),
α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571),
α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776),
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571).

1 Mol.	Farbstoff aus		
	1 Mol. Tetrazodiphenyl	1 Mol. Tetrazoditolyl	1 Mol. Tetrazodiphenoläther
	+ 1 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. α-Naphtylamin, weiter diazotirt +		
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	grauschwarz	grünstichiges Grauschwarz	grünschwarz
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	grauschwarz	grauschwarz	olive
α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	grünschwarz	grünschwarz	grünschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	grünschwarz	grünschwarz	olive
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	russisch grün	russisch grün	russisch grün

Nr. 57394. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Zusatz zum Patente Nr. 52596 vom 13. December 1889.

Vom 31. October 1890.

Den in der Patentschrift Nr. 52596 beschriebenen Farbstoffcombinationen des Diamidodiphenylenketoxims sind als weitere brauchbare Farbstoffe die folgenden Combinationen hinzuzufügen:

a) Symmetrische:

1. Ketoxim { α-Naphtoldisulfosäure ε, α-Naphtoldisulfosäure ε;
2. Ketoxim { 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure, 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure,

(vergl. Patentschrift Nr. 54662).

b) Unsymmetrische:

3. Ketoxim { α-Naphtoldisulfosäure ε, α-Naphtol;
4. Ketoxim { Salicylsäure, Chrysoïdinsulfosäure (aus Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin).

Von diesen Farbstoffen färben die unter 1. bis 3. genannten ungebeizte Baumwolle sehr schön blauviolett bis blau, und speciell der

mittelst Benzoylamidonaphtolsulfosäure hergestellte Farbstoff ist durch eine rein blaue Nuance und durch vortreffliche Wasch- und Seifenechtheit ausgezeichnet. Die unter 4. genannte Combination liefert gelbbraune Töne von grosser Waschechtheit. Die Darstellung der Farbstoffe wird durch folgende Beispiele erläutert:

1. Farbstoff aus Ketoxim + 2 Mol. Benzoylamidonaphtolsulfosäure.

22,5 kg Diamidodiphenylenketoxim werden nach der in der Patentschrift Nr. 52596 gegebenen Vorschrift in die entsprechende Tetrazoverbindung übergeführt, deren Lösung man einlaufen lässt in eine Lösung von 36 kg Benzoylamidonaphtolsulfosäure in 600 Liter Wasser und 40 kg calcinirter Soda.

Nach 22 stündigem Rühren bezw. nach vollendeter Farbstoffbildung wird aufgekocht, ausgesalzen, abfiltrirt und der abgeschiedene Farbstoff erforderlichen Falls durch Umlösen gereinigt. Zur Darstellung des Farbstoffes mittelst α-Naphtoldisulfosäure ε verfährt man in völlig analoger Weise.

2. Farbstoff aus Ketoxim + 1 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. Chrysoïdinsulfosäure (aus Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin).

Die wie oben bereitete Tetrazolösung lässt man in eine mit 500 kg Eis abgekühlte Lösung von 14 kg Salicylsäure und 50 kg calcinirter Soda in 500 kg Wasser einfliessen. Nach etwa halbstündigem Rühren fügt man zu dem Gemisch eine Lösung von 32 kg Natronsalz der Chrysoïdinsulfosäure und 50 kg calcinirter Soda in 1500 Liter Wasser hinzu. Nach 24 Stunden wird wie üblich aufgearbeitet.

Die Darstellung des Farbstoffes Nr. 3 vollzieht sich nach Maassgabe des Beispiels 3. des Hauptpatentes, nur erfolgt die Einwirkung des Zwischenproductes auf α-Naphtol in alkalischer Lösung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden symmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

   a) Ketoxim { α-Naphtoldisulfosäure ε, / α-Naphtoldisulfosäure ε;

   b) Ketoxim { 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure, / 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure,

   darin bestehend, dass man in dem durch Anspruch 1. des Hauptpatentes geschützten Verfahren an Stelle der dort genannten Naphthionsäure die α-Naphtoldisulfosäure ε bezw. die 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure verwendet.

2. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden unsymmetrischen Disazofarbstoffe:

c) Ketoxim { α-Naphtoldisulfosäure ε, α-Naphtol,

d) Ketoxim { Salicylsäure, Chrysoïdinsulfosäure,

darin bestehend, dass man in dem durch Anspruch 2. des Hauptpatentes geschützten Verfahren statt der dort genannten Componenten an erster Stelle α-Naphtoldisulfosäure ε bezw. Salicylsäure und an zweiter Stelle α-Naphtol bezw. Chrysoïdinsulfosäure aus Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin verwendet.

Nr. 57429. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunen Disazofarbstoffes aus p-Amidoacetanilid und m-Phenylendiamin.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 30. November 1890.

Wenn man 2 Mol. von diazotirtem p-Amidoacetanilid und 1 Mol. m-Phenylendiamin in alkalischer Lösung auf einander einwirken lässt, so erhält man ein in verdünnter Salzsäure mit bräunlichrother Farbe schwer lösliches Product, welches beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure einen leicht löslichen braunen Farbstoff liefert.

Es sei hier besonders darauf hingewiesen, dass der in der Patentschrift Nr. 32502 beschriebene braune Farbstoff, welcher aus 1 Mol. der vom p-Phenylendiamin sich ableitenden Diazoverbindung ($NH_2 - C_6H_4 - N = NCl$) und 1 Mol. m-Phenylendiamin hergestellt werden kann, von dem nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe verschieden ist.

Zur Darstellung des p-Diazoacetanilidchlorids wird eine Lösung von 18,6 Thln. salzsaurem p-Amidoacetanilid in 500 Thln. Wasser und 10 Thln. Salzsäure ($22^1/_2{}^0$ B.) mit 7 Thln. Natriumnitrit in wässeriger Lösung versetzt. Das Diazochlorid giesst man dann in eine mit 11 Thln. Soda versetzte Lösung von 10,6 Thln. m-Phenylendiaminsulfat in 500 Thln. Wasser, lässt die Mischung unter Umrühren 24 Stunden lang stehen, filtrirt und presst den auf dem Filter bleibenden Rückstand gut ab.

Die noch feuchten Presskuchen verreibt man mit 100 Thln. Salzsäure von 20° B. und erhitzt das breiförmige Gemisch $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade. Nach dieser Zeit verdünnt man die entstandene Lösung mit 300 Thln. Wasser und fällt den Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz aus. Derselbe wird abfiltrirt und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches im Wasser leicht löslich ist; die wässerige Lösung liefert mit Natronlauge einen braunen Niederschlag. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird die Lösung rasch

entfärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit röthlichbrauner Farbe.

Das Braun eignet sich vornehmlich für Jute und Leder, die es mit oder ohne Beize dunkelbraun färbt. Besonders in der Färberei von loh- und schmackgarem Leder ist es berufen, eine nachweisbare Lücke auszufüllen.

Der neue Farbstoff ergiebt in einem einzigen Bade ein Dunkelbraun, welches nöthigenfalls in demselben Bade mit einem sowohl im chemischen, wie auch physikalisch-optischen Sinne verwandten Farbstoff, z. B. Chrysoïdin oder Bismarckbraun, ins Gelbliche bezw. Röthliche nuancirt werden kann.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen, basischen Farbstoffes, darin bestehend, dass man die aus 2 Mol. p-Diazoacetanilidchlorid und 1 Mol. m-Phenylendiamin dargestellte Combination mit concentrirter Salzsäure erhitzt.

Nr. 57444. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 20. April 1890.

Wird 1 Mol. Tetrazodianisolchlorid mit 1 Mol. α-Naphtylamin combinirt, so entsteht ein Product:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O(CH_3) \\ N{=}N{-}C_{10}H_6{-}NH_2, HCl \end{array} \right. \\ | \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N{=}NCl \\ O(CH_3), \end{array} \right. \end{array}$$

welches eine freie Amidogruppe enthält und sich nochmals diazotiren lässt, die erhaltene Tetrazoverbindung kann alsdann mit 2 Mol. einer Naphtolsulfosäure combinirt werden. Verwendet man bei letzterer Combination die α-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 40751 oder die α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776, so entstehen werthvolle Farbstoffe, welche Baumwolle direct grünblau färben und in hervorragendem Grade lichtecht sind. Das Verfahren zur Herstellung derselben ist das folgende:

Beispiel: 17,1 kg schwefelsaures Dianisidin werden mit 500 Liter Wasser und 30 kg Salzsäure von 12° B. kochend gelöst, filtrirt und nach dem Erkalten durch eine Lösung von 5,74 kg Nitrit in 80 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung übergeführt. Alsdann werden 6 kg α-Naphtylamin in 8,5 kg Säure von 12° B. und 1000 Liter Wasser kochend gelöst und filtrirt. In diese Lösung wird obige Tetrazodianisollösung eingegossen und die gebildete Zwischenverbindung 15 Stunden sich selbst überlassen.

Dieselbe wird hierauf mit 15 kg Salzsäure von 12° B. versetzt und mit 2,78 kg Nitrit in 40 Liter Wasser gelöst, diazotirt, worauf die gebildete neue Tetrazoverbindung in eine Auflösung von 40 kg α-naphtol-δ-disulfosaurem Natrium (Patent Nr. 40571) und 25 kg Soda in Wasser eingetragen wird. Es wird 15 Stunden stehen gelassen, dann aufgekocht, ausgesalzen und der gebildete Farbstoff filtrirt und getrocknet. Letzterer färbt Baumwolle direct grünlichblau. Die Bereitung des entsprechenden Farbstoffes aus der α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776) erfolgt in derselben Art, wie bei der α-Naphtol-δ-disulfosäure, nur mit dem Unterschiede, dass die zuletzt erhaltene Tetrazoverbindung in eine Auflösung von 40 kg α-Naphtol-ε-disulfosäure und 56 kg Lauge (40° B.) in Wasser gegossen wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen, darin bestehend, dass

1. 1 Mol. Tetrazodianisolchlorid mit 1 Mol. α-Naphtylamin combinirt und dasselbe Product in die Tetrazoverbindung übergeführt wird,
2. die nach 1. gebildete Tetrazoverbindung vereinigt wird mit 2 Mol. α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 oder 2 Mol. α-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 40571.

Nr. 57452. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Azofarbstoffe der Triphenylmethanreihe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 16. November 1889.

Die m- und p-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane lassen sich mit Leichtigkeit diazotiren und die resultirenden Diazoverbindungen können mit Farbstoffcomponenten zu neuen Azokörpern combinirt werden, welche durch Oxydation zu einer neuen Reihe von grün- bis blaufärbenden Farbstoffen führen, die als Azotriphenylmethanfarbstoffe bezeichnet werden sollen.

Man erhält hierbei, je nachdem man von den m- oder p-Amidoverbindungen ausgeht, grüne oder blaue bis tief blauschwarze Farbstoffe.

Von den Triamidotriphenylmethanderivaten (im Folgenden wird Diamidotriphenylmethan kurz mit „D." bezeichnet) sind bisher die folgenden im vorliegenden Verfahren als verwerthbar gefunden worden:

m- und p-Amidotetramethyl-D.,	m-Amidotetraäthyl-D.,
m-Amidodimethyldiäthyl-D.,	m-Amidodiäthyldibenzyl-D.

Unter den benutzten Farbstoffcomponenten haben sich bis jetzt folgende als die brauchbarsten erwiesen:

Salicylsäure, m-Kresolcarbonsäure (o-Oxy-p-toluylsäure, $COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$);

α- und β-Naphtolcarbonsäure, αβ-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon), 1.8-Dioxynaphtalin.

Da die gewöhnlichen Azofarbstoffe der hier aufgeführten Componenten beizenfärbende Eigenschaften besitzen, so sind letztere auch den Producten dieses Patentes eigenthümlich.

Die Farbstoffe der m-Reihe mit Salicylsäure und Kresolcarbonsäure färben mit Chrom vorgebeizte Wolle gelbgrün, mit Naphtolcarbonsäuren dunkel olivgrün; diejenigen der p-Reihe mit Salicylsäure und Kresolcarbonsäure grünblau bis grünschwarz, mit α- und β-Naphtolcarbonsäure, 1.8-Dioxynaphtalin und $\alpha\beta$-Dioxynaphtalin dagegen blau.

Alle diese Farbstoffe sind in Wasser mehr oder weniger schwer löslich und kommen daher am besten in Form einer feinen Paste zur Verwendung.

Beispiel I.

34,5 kg m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan werden mit 33 kg Salzsäure (33 Proc.) in 200 Liter Wasser gelöst, auf 0° C. abgekühlt und unter Umrühren mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit langsam versetzt. Die resultirende Diazoverbindung wird in eine auf 0° C. abgekühlte Lösung von 14 kg Salicylsäure in 120 kg Natronlauge (33 Proc.) und 100 Liter Wasser langsam unter Umrühren eingetragen und das Gemisch 24 Stunden lang bei 0 bis 4° stehen gelassen. Darauf erwärmt man gelinde und filtrirt entweder die abgeschiedene gelbe Azotriphenylmethanleukobase ab, trocknet und oxydirt in essigsaurer oder salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd, oder besser, man übersättigt das direct erhaltene Gemisch nach dem Verdünnen mit Wasser mit 200 kg Salzsäure, wodurch die Azoleukobase leicht in Lösung geht, filtrirt, wenn nöthig, und trägt bei einer Temperatur von 30° C. 84 kg Bleisuperoxydpaste (28 procentig) unter Umrühren ein.

Die Flüssigkeit wird darauf bis auf ca. 80° C. erwärmt, der in braunen Flocken ausgeschiedene Farbstoff heiss abfiltrirt und mit heisser Kochsalzlösung ausgewaschen.

Der so gewonnene Farbstoff wird getrocknet und fein gemahlen oder besser direct als Paste verwendet. Er ist sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, besonders auf Zusatz von Essigsäure, löslich. Eisessig löst ihn leicht.

Auf mit Chrom vorgebeizter Wolle erzeugt er eine licht- und waschechte, schön gelblichgrüne Färbung.

Beispiel II.

34,5 kg p-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan werden genau wie in Beispiel I. diazotirt und die Diazolösung in eine Lösung von 20 kg α-Oxynaphtoësäure in 120 kg Natronlauge (33 Proc.) eingetragen. Der braune Niederschlag wird nach einigen Stunden abfiltrirt, getrocknet, in 200 Liter Essigsäure gelöst, 84 kg Bleisuperoxyd (28 proc.)

zugegeben und gelinde erwärmt; alsdann wird mit 20 kg 50 proc. Schwefelsäure das Blei gefällt und filtrirt.

Schon beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser fällt der Farbstoff aus; vollständig geschieht dies auf Zusatz von Kochsalz. Derselbe wird abfiltrirt und direct als Paste verwendet. Mit Chrom gebeizte Wolle färbt derselbe blau.

Ersetzt man in den obigen Beispielen die beiden Componenten durch andere, so erhält man folgende Resultate:

	Salicylsäure	m-Kresolcarbonsäure
m-Amidotetramethyl-D.	gelbgrün	gelbgrün
p-Amidotetramethyl-D.	grünblau	grünblau
m-Amidodimethyldiäthyl-D.	gelbgrün	gelbgrün
m-Amidotetraäthyl-D.	gelbgrün	gelbgrün
m-Amidodiäthyldibenzyl-D.	grün (schwach)	grün (schwach)

	α-Naphtolcarbonsäure	β-Naphtolcarbonsäure	β-Naphtolcarbonsäure (vom Schmelzpunkt 216° C.)
m-Amidotetramethyl-D. . .	dunkel olivgrün	dunkel olivgrün	grünschwarz
p-Amidotetramethyl-D. . .	blau	blau	grünstichig blau

p-Amidotetramethyl-D. und αβ-Dioxynaphtalin . . . . . grünblau,
p-Amidotetramethyl-D. und 1.8-Dioxynaphtalin . . . . . blau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Azotriphenylmethanfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der folgenden Leukobasen der m- und p-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane:

a) m- und p-Amidotetramethyl-D.,
m-Amidodimethyldiäthyl-D.,
m-Amidotetraäthyl-D.,
m-Amidodiäthyldibenzyl-D. mit Salicylsäure oder der m-Kresolcarbonsäure ($COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$),

b) m- und p-Amidotetramethyl-D. mit α-Naphtolcarbonsäure, β-Naphtolcarbonsäure des Patentes Nr. 31240 oder des Patentes Nr. 50341 (Schmelzpunkt 216° C.),

c) p-Amidotetramethyl-D. mit αβ-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) oder 1.8-Dioxynaphtalin

combinirt und die erhaltenen Azofarbstoffe oxydirt.

Nr. 57484. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 31. März 1889.

Durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die in der Patentschrift Nr. 53934 beschriebenen ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure (bezw. auf deren Salze) entstehen Azofarbstoffe, welche von den aus der ζ-Naphtoldisulfosäure ohne Einwirkung des Ammoniaks sich ableitenden verschieden sind, indem sie sowohl erheblich röthere bezw. blauere Töne, als auch in der Regel geringere Löslichkeiten besitzen und in ihrem Molecül noch das in Form von Amid eingeführte Stickstoffatom enthalten. Sie sind grösstentheils durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Zur Darstellung dieser Farbstoffe ist es nicht erforderlich, die Naphtolsulfamidsulfosäure zu isoliren, man kann auch direct die Auflösung der ζ-Säure in Ammoniak verwenden oder die Säure bei Gegenwart von Ammoniak mit Diazoverbindungen in Reaction bringen.

Aus nachstehender Tabelle sind die Nuancen der Färbungen und der Lösungen dieser Farbstoffe ersichtlich.

Diazoverbindung	Färbung von Wolle im sauren Bade	Farbe der ammoniakalischen Lösung
Anilin	blaues Orange	Orangeroth
o-Toluidin	gelbes Ponceau	Gelblichroth
p-Toluidin	Ponceau	Gelblichroth
m-Xylidin	blaues Ponceau	Roth
ψ-Cumidin	Eosinroth	Bläulichroth
α-Naphtylamin	Bordeaux	Weinroth
β-Naphtylamin	Roth	Braunroth
Naphthionsäure	rothes Bordeaux	Weinroth
Amidoazobenzol	bräunliches Bordeaux	Braunroth
Benzidin	Blauviolett	Violett
Diamidostilben	röthliches Violett	Violettblau

Die Darstellung der beschriebenen Verbindungen ist aus folgendem Beispiel ersichtlich:

12 kg m-Xylidin werden in 100 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und 500 Liter Wasser gelöst und unter Zusatz von 500 kg Eis mit 7,5 kg Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Lösung lässt man einlaufen in eine Lösung von 40 kg des nach dem Verfahren des Patentes Nr. 53934 dargestellten Ammoniumsalzes der ζ-Naphtolsulfaminsulfosäure in 2000 Liter Wasser, die mit 1000 kg Eis und 100 kg calcinirter Soda versetzt ist.

Der Farbstoff beginnt sich bald krystallinisch abzuscheiden, und wird, wie üblich, aufgearbeitet.

In gleicher Weise erhält man die anderen Farbstoffe dieser Reihe, wenn man in der gegebenen Vorschrift die 12 kg m-Xylidin durch die äquivalenten Gewichtsmengen von Anilin, o- oder p-Toluidin, ψ-Cumidin, α- oder β-Naphtylamin, Naphthionsäure, Amidoazobenzol, Benzidin oder Diamidostilben ersetzt.

Zur Darstellung von Farbstoffen direct aus der ζ-Naphtol-αβ-disulfosäure bei Gegenwart von Ammoniak und ohne vorherige Isolirung der ζ-Naphtoldisulfosäure verfährt man beispielsweise folgendermaassen:

12 kg m-Xylidin werden in 30 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und 350 Liter Wasser gelöst und unter Zusatz von 500 kg Eis durch 7,5 kg Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeführt. Andererseits werden 38 kg des Natronsalzes der ζ-Naphtol-αβ-disulfosäure in fein zerriebener Form in 150 Liter 20 proc. Ammoniakflüssigkeit eingerührt. Nach der binnen wenigen Minuten erfolgten Auflösung des Salzes verdünnt man mit 1000 Liter Wasser, setzt 1000 kg Eis hinzu und lässt nunmehr die Diazoxylolchloridlösung unter stetem Umrühren langsam einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen wird der alsdann abgeschiedene Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet.

Man kann übrigens auch das Natronsalz der ζ-Naphtol-αβ-disulfosäure in der oben angegebenen Menge Wasser suspendiren, das Ammoniak zufügen, und dann, nach Zusatz von Eis, die Diazoxylolchloridlösung einlaufen lassen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen des Anilins, o- und p-Toluidins, m-Xylidins, ψ-Cumidins, α- und β-Naphtylamins, der Naphthionsäure, des Amidoazobenzols, Benzidins und Diamidostilbens mit der nach dem Verfahren des Patentes Nr. 53034 dargestellten ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure bezw. deren Salzen.
2. Verfahren zur Darstellung der in Anspruch 1. bezeichneten Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die darin aufgeführten Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen, statt auf die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure, direct auf die ζ-Naphtol-αβ-disulfosäure bei Gegenwart von Ammoniak einwirken lässt.

Nr. 57545. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes aus o-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfosäure (1.3).

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 5. März 1890.

Durch Abspaltung der Amidogruppe aus derjenigen β-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27378, welche der β-Naphtol-β-disulfosäure entspricht (β-Naphtylamindisulfosäure G, Amido-G-säure,

Witt, Ber. 21, 3487), entsteht eine bisher unbekannte Naphtalindisulfosäure. Beim Verschmelzen dieser Naphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien bildet sich eine neue Naphtolmonosulfosäure. Dieselbe Naphtolmonosulfosäure kann durch Abspaltung der Amidogruppe aus der Amidonaphtolmonosulfosäure G des Patentes Nr. 53076 gewonnen werden.

Die neuen Sulfosäuren enthalten die substituirenden Gruppen in der Stellung 1.3; dementsprechend wird die Naphtalindisulfosäure als Naphtalindisulfosäure 1.3 bezeichnet; die Naphtolsulfosäure ist ausserdem als ein Derivat des α-Naphtols erkannt worden und wird danach als α-Naphtolmonosulfosäure 1.3 bezeichnet. Die charakteristischen Reactionen, welche die neue α-Naphtolmonosulfosäure von allen bekannten α-Naphtolmonosulfosäuren unterscheiden, sind in der Tabelle auf S. 430 zusammengestellt.

I. Darstellung der Naphtalindisulfosäure 1.3.

10 kg Amido-G-säure werden in 45 Liter Wasser gelöst; in diese Lösung werden 40 kg Alkohol und eine Mischung von 2 kg Schwefelsäure 66° B. mit 1,5 Liter Wasser eingetragen.

Nachdem auf 0° C. abgekühlt ist, lässt man, ohne die Temperatur von + 6° C. zu überschreiten, 2,4 kg Natriumnitrit (96 Proc. NO_2Na enthaltend), in 4 Liter Wasser gelöst, langsam unter Umrühren einlaufen. Die Diazonaphtalindisulfosäure scheidet sich in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages aus; sie wird nach 12 Stunden abgeschleudert, mit etwa dem gleichen Gewicht Alkohol gewaschen und gepresst.

10 kg des so erhaltenen Presskuchens der Diazoverbindung werden mit 20 kg Alkohol angerührt und 120 kg Alkohol eingetragen.

Hierauf wird erhitzt und unter beständigem Rühren so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Diazoverbindung vollständig zersetzt ist, wovon man sich durch Zusammenbringen einer Probe mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) überzeugt, welche hierbei keine Farbstoffbildung mehr geben darf. Die Naphtalindisulfosäure geht während des Kochens in Lösung und wird nach dem Filtriren der Reactionsmasse, Abdestilliren des Alkohols und Neutralisiren mit Soda als Natronsalz im Rückstande erhalten. Das Natronsalz der neuen Naphtalindisulfosäure ist, wie auch die freie Sulfosäure, äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Calcium-, Baryum- und Bleisalze sind gleichfalls leicht löslich in Wasser.

II. Darstellung der α-Naphtolmonosulfosäure (1.3) aus der Naphtalindisulfosäure (1.3).

10 kg des nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Natronsalzes der Naphtalindisulfosäure (1.3) werden mit 10 kg Aetznatron und

α-Naphtolmonosulfosäure.

	1.3	1.4 Erdmann, Ann. 247, 343	1.5 Erdmann, Ann. 247, 343	1.8 Erdmann, Ann. 247, 343	Schäffer u. Baum, Ann. 152, S. 293; Bender, Ber. 22, 995
Bei Einwirkung von Nitrit auf die essigsaure Lösung der Säure entsteht	intensiv gelbe Lösung	intensiv gelbe Lösung	intensiv gelbe Lösung	intensiv gelbe Lösung	blassgelbe Lösung
Die mit Ammoniak und Zinkstaub reducirte Lösung der Nitrosonaphtolmonosulfosäure der Luft ausgesetzt	wird blassgelblich	wird intensiv blau	wird intensiv grün	wird intensiv grünlichblau	bleibt farblos
Diazonaphthionsäure giebt mit der essigsauren, mit Acetat versetzten Lösung der Säure	schönes blaustichiges Roth	schönes blaustichiges Roth	blaustichiges Roth, blauer als die Säuren 1.3 u. 1.4	orange	keine Farbstoffbildung; auf Zusatz von Soda bläulichrother Farbstoff
Der mit Diazonaphthionsäure erhaltene Farbstoff wird durch verdünnte Natronlauge	braunroth	gelbroth	roth	violett	gelbroth
Der mit Diazonaphthionsäure erhaltene Farbstoff wird durch concentrirte Salzsäure	nicht verändert	violett	nicht verändert	blau (unbeständig)	violett

4 Liter Wasser im Oelbade unter beständigem Rühren etwa 1 Stunde auf 200 bis 220° C. (Temperatur der Schmelze) erhitzt, bezw. so lange, bis die von Zeit zu Zeit gezogenen Proben, mit Tetrazodiphenyl in bekannter Weise combinirt, eine Zunahme an Naphtolsulfosäure nicht mehr erkennen lassen.

Die Schmelze wird hierauf in 50 Liter Wasser gelöst und mit einem Gemisch von 16 kg Schwefelsäure 66° B. und 30 Liter Wasser angesäuert.

Die sich entwickelnde schweflige Säure wird durch Erhitzen verjagt. Hierauf wird filtrirt. Um die Naphtolsulfosäure abzuscheiden, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt; nach dem Abdestilliren desselben bleibt das Natronsalz der Naphtolsulfosäure zurück. Dasselbe ist, wie auch die freie Sulfosäure, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

III. Darstellung der α-Naphtolmonosulfosäure (1.3) aus Amidonaphtolmonosulfosäure G. Patent Nr. 53073.

6 kg Amidonaphtolmonosulfosäure G werden mit 100 Liter Wasser und 1 kg Natronhydrat gelöst. In diese Lösung giebt man 7,5 Liter einer 25 proc. Natriumnitritlösung und 60 kg Eis; dann fügt man unter energischem Rühren 9 kg Salzsäure (34 Proc. HCl enthaltend) auf einmal hinzu.

Die Diazoverbindung scheidet sich ab und wird nach 12 stündigem Rühren auf dem Filter gesammelt. Der so erhaltene Diazokörper wird mit 125 kg Alkohol verrührt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Sodalösung keine violette Farbenreaction mehr zeigt.

Nach beendeter Zersetzung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Sodalösung neutralisirt und das Natronsalz der so gewonnenen Naphtolsulfosäure zur Trockne verdampft.

Bei der Einwirkung der Tetrazoverbindung des o-Dianisidins auf die beschriebene α-Naphtolmonosulfosäure (1.3) entsteht ein Disazofarbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade rein blau färbt. Dieser Farbstoff hat vor dem aus der Tetrazoverbindung des o-Dianisidins (Tetrazodiphenoläther) und α-Naphtol-α-sulfosäure dargestellten Benzazurin (Patent Nr. 38802) den Vorzug, auch bei künstlichem Licht rein blau zu erscheinen, während Benzazurin unter dieser Bedingung einen schwärzlich violetten Farbenton zeigt; auch bei Tageslicht ist dieser Farbstoff wesentlich blauer als Benzazurin.

IV. Darstellung des Farbstoffes.

31,7 kg o-Dianisidindichlorhydrat werden in 600 Liter Wasser gelöst und mit 40 kg Salzsäure (25 Proc. HCl enthaltend) versetzt.

Bei + 5° C. lässt man eine Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 60 Liter Wasser einlaufen.

Nach 12 stündigem Stehen bei 0 bis + 5° C. giebt man die Tetrazolösung in eine Lösung des nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Natronsalzes der α-Naphtolmonosulfosäure (1.3), entsprechend 45 kg dieser Naphtolsulfosäure, welcher 30 kg calcinirte Soda zugesetzt wurden.

Der Farbstoff scheidet sich in blauen Flocken aus; nach 12 stündigem Rühren wird er auf dem Filter gesammelt, gepresst, mit Alkohol zur Entfernung eines violetten Nebenproductes gewaschen und getrocknet. Derselbe stellt ein schwarzbraunes, amorphes Pulver dar.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen Disazofarbstoffes unter Benutzung des durch Patent Nr. 38802 geschützten Verfahrens in der Weise, dass man die Tetrazoverbindung des o-Dianisidins combinirt mit der α-Naphtolmonosulfosäure (1.3), welche

entsteht, wenn man entweder die Diazoverbindung der Amido-G-säure (D. R.-P. Nr. 27378 und Witt, Ber. 21, 3487) durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so erhaltene Naphtalindisulfosäure (1 . 3) mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200 bis 220° verschmilzt, oder wenn man die Amido-G-säure durch Verschmelzen mit Alkali in Amidonaphtolmonosulfosäure G (Patent Nr. 53076) umwandelt, diese in ihre Diazoverbindung überführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt.

Nr. 57557. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidobenzenylphenylamidomercaptan.

Remy, Erhart u. Co. in Neuwied-Weissenthurm.

Vom 14. September 1890.

Monamidobenzenylamidophenylmercaptan, erhalten aus der nach Hofmann dargestellten Mononitroverbindung (Schmelzpunkt 188°, Ber. 13, 1223), wird mit 1 Mol. Natriumnitrit diazotirt.

Das Diazochlorid liefert mit einer grossen Anzahl aromatischer Verbindungen, Phenolen und Aminen und deren Sulfosäuren Farbstoffe, von denen nur die mit Resorcin und Sulfosäuren erhältlichen direct wasserlöslich sind. Mit Salicylsäure, Sulfanilsäure werden überhaupt keine Farbstoffe erhalten.

Die direct wasserlöslichen Farbstoffe färben insgesammt Baumwolle aus alkalischem Bade und auch Wolle in verschiedenem Grade walkecht.

Folgende Azofarbstoffe wurden dargestellt durch Paarung des Mercaptandiazochlorids:

1. mit α-Naphtylaminsulfosäure (Piria),
2. „ β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
3. „ β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer),
4. „ β-Naphtoldisulfosäure (R).

Beispiel: 2,26 kg Monamidobenzenylphenylamidomercaptan oder 2,63 kg seines schwer löslichen Chlorhydrates werden in 4,5 kg Salzsäure (1,165) und 150 kg Wasser gelöst bezw. fein suspendirt, mit 0,69 kg Natriumnitrit in 2 kg Wasser bei 10 bis 15° C. versetzt, die Mischung $^1/_2$ Stunde gerührt, wobei die ursprünglich schwach gelbliche Lösung rein gelb geworden und alles Mercaptan als Diazochlorid in Lösung gegangen ist. Man versetzt alsdann mit 5 kg Natriumacetat, rührt in die neutrale Lösung des gewählten Paarlings ein und macht alkalisch, oder man hält die Lösung von je 1 Mol. der nachbenannten Verbindungen in 300 Liter Wasser durch 0,25 kg Ammoniak (20 Proc.) und 6 kg Natronlauge oder 4 kg Soda alkalisch, während man bei ca. 10° C. die Diazochloridlösung eingiesst und längere Zeit rührt.

REESE UNIV OF CA

Es werden verwendet je 1 Mol. trockenes Natronsalz (= 2,45 kg) der α- und β-Naphtylaminsulfosäure, 2,46 kg der β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) und 3,48 kg der β-Naphtoldisulfosäure (R).

Nach einiger Zeit giebt die α-Naphtylaminsulfosäure einen blutrothen, β-Naphtylaminsulfosäure einen orangefarbenen, β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) einen dunkelrothen, β-Naphtoldisulfosäure R einen dunkelrothen Niederschlag, welche, filtrirt und getrocknet, gelbe und rothbraune Pulver darstellen.

Die Farbstoffe färben Baumwolle und Wolle in alkalischem Bade folgendermaassen:

1. Farbstoff aus α-Naphtylaminsulfosäure = rothorange, 2. Farbstoff aus β-Naphtylaminsulfosäure = rein orange, 3. Farbstoff aus β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) = lachsroth, 4. Farbstoff aus β-Naphtoldisulfosäure R = blauroth.

Die Nuance auf der Wolle erscheint einen Stich gelblicher.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Paarung des Diazobenzenylphenylamidomercaptans mit:

1. α-Naphtylaminsulfosäure (Piria),
2. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
3. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer),
4. β-Naphtoldisulfosäure (R).

Nr. 57857. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 7. December 1889.

Wie in der Patentschrift Nr. 55648 erwähnt, verbindet sich 1 Mol. der γ-Amidonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung eines aromatischen Paradiamins zu Zwischenkörpern, welche sich dann weiter mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols zu Farbstoffen vereinigen. Zu dem gleichen Resultat führt auch die umgekehrte Operationsfolge, indem man die betreffende Tetrazoverbindung zuerst mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols verbindet und alsdann auf 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure einwirken lässt. Entsprechend den im Hauptpatente enthaltenen Angaben sind die Farbstoffe bezw. die Zwischenkörper verschieden, je nachdem man in saurer oder alkalischer Lösung combinirt.

Der Charakter der Farbstoffe ist schon im Hauptpatente bezeichnet: sie färben die Baumwollfaser im alkalischen oder salzhaltigen Bade ohne Anwendung von Beizen von bordeauxroth bis violett und blauschwarz. Die Färbungen besitzen die für die Derivate der Amidonaphtolsulfosäure charakteristische Licht- und Alkalibeständigkeit.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin werden diazotirt und in der Kälte mit einer alkalischen Lösung von 27 kg amidonaphtolmonosulfosaurem Natron combinirt. Die sofort gebildete Zwischenverbindung ist unlöslich. Man fügt 25 kg α-naphtol-α-monosulfosaures Natron hinzu, worauf sich nach kurzem Stehen ein Farbstoff bildet, welcher Baumwolle violettschwarz färbt.

Beispiel II.

18,4 kg Benzidin werden diazotirt. Man lässt die Diazoverbindung in die alkalische Lösung von 14 kg Salicylsäure einfliessen, säuert mit Essigsäure schwach an und fügt 27 kg amidonaphtolsulfosaures Natron hinzu. Der Farbstoff ist nach kurzer Zeit vollständig gebildet. Er färbt ungebeizte Baumwolle roth.

Die analog erhaltenen Combinationen aus anderen Componenten zeigen die Farbentöne, wie sie in nebenstehender Tabelle aufgeführt sind.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazoverbindungen und γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass eine Diazogruppe der Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit γ-Amidonaphtolsulfosäure in saurer Lösung verbunden und die andere mit einem Aequivalent folgender Körper combinirt wird: Phenol, Salicylsäure, β-Naphtol-β-sulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, β-Naphtol-δ-disulfosäure, $\beta\beta$-Dioxynaphtalin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, β-Naphtylamin-β-sulfosäure.
2. Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes zur Darstellung von Farbstoffen aus Tetrazoverbindungen und γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass eine Diazogruppe der Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung verbunden und die andere mit einem Aequivalent folgender Körper combinirt wird: Phenol, Salicylsäure, β-Naphtol-β-sulfosäure, α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-α-disulfosäure, β-Naphtol-δ-disulfosäure, $\beta\beta$-Dioxynaphtalin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, β-Naphtylamin-β-sulfosäure.

Amidonaphtolsulfosäure combinirt mit:	Benzidin		Tolidin	
	sauer	alkalisch	sauer	alkalisch
Phenol	trübes Roth	braun	ziegelroth	rothbraun
Salicylsäure	roth	braun	roth	rothbraun
β-Naphtol-β-sulfosäure	violett	schwarz (röthl.)	violett	schwarz
α-Naphtol-α-sulfosäure	violett	violett-schwarz	violett	blauschwarz
β-Naphtol-α-disulfosäure	blauviolett	blauschwarz	blauviolett	rothblau
β-Naphtol-δ-disulfosäure	blauviolett	blauschwarz	blauviolett	blau
m-Phenylendiamin	—	braun	—	schwarzbraun
m-Toluylendiamin	—	braun	—	schwarzbraun
Naphthionsäure	bordeaux	braunviolett	bordeaux	schwarzviolett
β-Naphtylaminsulfosäure F	blauroth	braunviolett	blauroth	heliotrop
β-Naphtylamin-β-sulfosäure	blauroth	braunviolett	violettroth	heliotrop
ββ-Dioxynaphtalin	rothviolett	schwarz (röthl.)	rothviolett	schwarz (röthl.)

Amidonaphtolsulfosäure combinirt mit:	Diamidoäthoxydiphenyl		Diamidodiphenoläther	
	sauer	alkalisch	sauer	alkalisch
Phenol	braunroth	schwarzbraun	braun	schwarzbraun
Salicylsäure	braunroth	violettbraun	rothbraun	nussbraun
β-Naphtol-β-sulfosäure	blauviolett	schwarz	blauviolett	blauschwarz
α-Naphtol-α-sulfosäure	blauviolett	blau	blauviolett	blauschwarz
β-Naphtol-α-disulfosäure	rothblau	indigoblau	blau	indigoblau
β-Naphtol-δ-disulfosäure	rothblau	grünblau	blau	indigoblau
m-Phenylendiamin	—	schwarz	—	braunschwarz
m-Toluylendiamin	—	schwarz	—	braunschwarz
Naphthionsäure	rothviolett	violett-schwarz	violett	violettschwarz
β-Naphtylaminsulfosäure F	rothviolett	dunkelviolett	violett	schwarzviolett
β-Naphtylamin-β-sulfosäure	heliotrop	dunkelviolett	violett	schwarzviolett
ββ-Dioxynaphtalin	violett-schwarz	blauschwarz	violett-schwarz	grauschwarz

Nr. 57907. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 57484 vom 31. März 1889.

Vom 31. März 1889.

Im Hauptpatente ist gezeigt worden, dass die durch Einwirkung von Ammoniak auf die als ζ-Säure bezeichnete Naphtosultonsulfosäure des Patentes Nr. 52724 entstehende ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen vereinigt. Dieselben werden als Farbstoffe der Serie A. bezeichnet.

Diese Farbstoffe sind durch gewisse bei Azofarbstoffen seither nicht beobachtete Umwandlungen ausgezeichnet.

Werden sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so tritt beim Stehen oder kurzem Erwärmen eine Aenderung der Farbe nach der minder brechbaren Seite des Spectrums ein, z. B. von Violett nach Gelbroth, indem andere Farbstoffe entstehen, welche mit den entsprechenden aus der ζ-Naphtoldisulfosäure, mit Ausschluss von Ammoniak, z. B. in Sodalösung dargestellten Combinationen zum Theil anscheinend identisch sind (siehe Serie C. der Tabelle).

Durch Einwirkung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien, Ammoniak, Ammoncarbonat etc., erleiden die Farbstoffe der Serie A. ferner in der Wärme oder bei längerem Stehen in der Kälte eine merkwürdige Umwandlung, indem die gelbrothe bis violette Farbe ihrer Lösungen unter Bildung neuer Farbstoffe in Gelb bis Violettroth umschlägt. Dieselbe Umwandlung tritt auch durch lange fortgesetztes Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ein. Auch in den so entstandenen Farbstoffen ist das von dem eingeführten Ammoniak herstammende Stickstoffatom noch vorhanden. Sie sind fast alle krystallisirbar, in Wasser bei Gegenwart von wenig Alkali meist sehr leicht löslich und zum Theil schwer aussalzbar, während schwache Mineralsäuren noch ziemlich verdünnte Lösungen fällen. Sie färben Wolle im sauren Bade mit blaueren Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe (siehe Serie B. der Tabelle). Es tritt dies besonders hervor bei den aus Alkalien und seinen Homologen wie den Naphtylaminen dargestellten Farbstoffen, weniger ausgeprägt bei denjenigen aus den höher molecularen Basen.

Aus der nebenstehenden Tabelle sind die vorerwähnten Farbenunterschiede ersichtlich.

Die Darstellung der beschriebenen Farbstoffe ist aus den folgenden Beispielen ersichtlich:

1. Umwandlung des nach dem Hauptpatente dargestellten Xylidin-ζ-naphtolsulfamidsulfosäurefarbstoffes in den entsprechenden der Serie C.

Ein Theil des Xylidin-ζ-naphtolsulfamidsulfosäurefarbstoffes wird fein gepulvert in die zehnfache Menge concentrirter Schwefelsäure eingerührt und auf dem Wasserbade, besser in der Kälte, $^1/_2$ Stunde oder so lange weiter gerührt, bis völlige Lösung eingetreten und die anfangs dunkelviolette Farbe der Flüssigkeit in ein helles Gelbroth umgeschlagen ist.

Man giesst nun auf Eis, neutralisirt mit Soda und salzt erforderlichen Falls den Farbstoff durch Kochsalz aus.

In derselben Weise werden die anderen Farbstoffe der Serie C. der Tabelle dargestellt.

Diazoverbindung von	Serie A		Serie C		Serie B	
	combinirt mit ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure		Umwandlungsproducte durch concentrirte Schwefelsäure		durch Soda etc.	
	Färbung von Wolle im sauren Bade	Farbe der ammoniakalischen Lösung	Färbung von Wolle im sauren Bade	Farbe der ammoniakalischen Lösung	Färbung von Wolle im sauren Bade	Farbe der ammoniakalischen Lösung
Anilin	blaues Orange	Orangeroth	Orange	Orange	blaues Ponceau	Gelb
o-Toluidin	gelbes Ponceau	Gelblichroth	Orange	Orange	blaues Echtroth	Gelborange
p-Toluidin	Ponceau	Gelblichroth	sehr gelbes Ponceau	Orange	bräunliches Roth	Gelborange
m-Xylidin	blaues Ponceau	Roth	Ponceau	Orangeroth	Cochenille	Orange
v-Cumidin	Eosinroth	Bläulichroth	blaues Ponceau	Roth	Fuchsinroth	Orange
α-Naphtylamin	Bordeaux	Weinroth	Rothviolett	Purpurroth	röthliches Violett	Hellbraunroth
β-Naphtylamin	Roth	Braunroth	gelbes Ponceau	Orangeroth	braunes Roth	bräunl. Orange
Naphthionsäure	rothes Bordeaux	Weinroth	Roth	Roth	blaues Bordeaux	Hellbraunroth
Amidoazobenzol	bräunl. Bordeaux	Braunroth	Violett	Roth	trübes Bordeaux	Bräunlichroth
Benzidin	Blauviolett	Violett	Violett	Rothviolett	Stahlblau	Braunviolett
Diamidostilben	röthl. Violett	Violettblau	violettes Roth	Violettroth	trübes Violett	Violettroth

2. Umwandlung des nach dem Hauptpatente dargestellten Xylidin-ζ-naphtolsulfamidsulfosäurefarbstoffes in den entsprechenden der Serie B.

10 kg des Xylidinfarbstoffes werden in eine Lösung von 5 kg calcinirter Soda in 1000 Liter Wasser eingetragen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang oder so lange erwärmt, bis der im Vorstehenden beschriebene Farbenumschlag ein vollständiger ist. Der gebildete neue Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt.

Nach der gleichen Vorschrift vollzieht sich auch die Darstellung der übrigen in Serie B. der Tabelle verzeichneten Farbstoffe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die nach dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren dargestellten Azofarbstoffe in concentrirte Schwefelsäure einrührt und stehen lässt oder gelinde erwärmt, bis die

ursprüngliche zwiebelrothe bis grünblaue Farbe der Lösung in eine gelbe bis bezw. blaue übergegangen ist.

2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die orangerothen bis violettblauen Lösungen der nach dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren dargestellten Farbstoffe mit verdünntem kaustischem oder kohlensaurem Alkali oder Ammoniak erwärmt oder längere Zeit stehen lässt, bis der Farbenumschlag in Gelb bis bezw. Violettroth vollendet ist.

Nr. 57912. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl oder ähnlichen Körpern, α-Naphtylamin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 6. August 1890.

Beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 mit Alkalien wird die in Peristellung zum Hydroxyl befindliche Sulfogruppe durch Hydroxyl substituirt und so eine 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure gebildet, welche auch als „Dioxynaphtalinmonosulfosäure S“ bezeichnet wird.

Unter allen Oxynaphtalinsulfosäuren liefert diese neue Säure sowohl in der Reihe der einfachen, als auch der Disazo- und Tetrazofarbstoffe die blauesten, bezw. grünsten Producte, wie aus den verschiedenen Patenten über Azofarbstoffe dieser Säure hervorgeht.

Auch klare indigblaue substantive Azofarbstoffe lassen sich mit Hülfe der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S gewinnen, wenn man dieselbe auf die Diazoverbindungen von Amidonaphtalinazodiphenyl, dessen Homologe oder Analoge einwirken lässt. Diese Diazoverbindungen geben beim Combiniren mit Naphtolsulfosäure oder den anderen Dioxynaphtalinsulfosäuren rothblau bis violettschwarz färbende Producte, während die entsprechenden Farbstoffe der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S blau bis grünblau färben und theilweise in ihrer Nuance kaum vom Indigblau zu unterscheiden sind.

Zur Herstellung dieser neuen Azofarbstoffe vereinigt man 1 Mol. der betreffenden Tetrazoverbindung mit 1 Mol. α-Naphtylamin, diazotirt das gebildete Zwischenproduct und lässt dieses entweder in alkalischer oder besser in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther + 1 Mol. α-Naphtylamin + 2 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Eine Tetrazodiphenolätherlösung, entsprechend 7 kg Nitritgehalt, wird in eine schwach salzsaure Lösung von 7,2 kg α-Naphtylamin eingetragen und einige Zeit stehen gelassen.

Man fügt zu dem alsbald sich bildenden Zwischenproduct allmälig eine Lösung von 3,6 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser und trägt nach mehrstündigem Stehenlassen die gebildete Diazoverbindung in eine mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung von 28 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natrium S ein. Nach längerem Stehen wird schwach angewärmt, um die Bildung des Farbstoffes zu vollenden.

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade schön indigblau an.

Nach demselben Verfahren erhält man mit anderen Tetrazoverbindungen folgende Resultate:

Bei Anwendung von:

Tetrazodiphenyl	ein Blau,
Tetrazoditolyl	„ grünliches Blau,
Tetrazodiphenyltolyl	„ grünstichiges Blau,
Tetrazoäthoxydiphenyl	„ Indigblau,
Tetrazoäthoxydiphenyltolyl . . .	„ Indigblau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünblauen (indigblauen) substantiven Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. α-Naphtylamin gebildeten Azokörper weiter diazotirt und auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken lässt.

Nr. 58069. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dioxyweinsäure.

Vom 17. November 1889.

Die Hydrazincarbonsäuren liefern beim Erhitzen mit Dioxyweinsäure auf dem Wasserbade in essigsaurer Lösung gelbe bis braunrothe Hydrazinfarbstoffe.

Von den Tartrazinen, welche man bekanntlich durch Einwirkung der Hydrazinsulfosäuren auf Dioxyweinsäure erhält, unterscheiden sich diese Producte sehr wesentlich.

Nach dem Patent Nr. 51504 und dessen Zusatz führen die Amidocarbonsäuren und Amidocarbonsulfosäuren zu echt beizenfärbenden Azo- und Disazofarbstoffen in Folge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen. Derselbe Effect wird erzielt, wenn man an Stelle der Hydrazinsulfosäuren die Hydrazincarbonsäuren zur Darstellung von Hydrazinfarbstoffen verwendet.

Diese Producte eignen sich nämlich, im Gegensatz zum Tartrazin, vorzüglich zum Drucken, wenn man sie mit Chromsalzen fixirt; auch färben sie viel intensiver mit Chromalaun oder anderen Metallbeizen vorgebeizte Wolle als das sogenannte Tartrazin. Unter den Hydrazin-

carbonsäuren sind von folgenden Amidocarbonsäuren sich ableitende Hydrazinverbindungen zu verstehen:

m-Amidobenzoësäure,
o-Amidosalicylsäure, ($COOH.OH.NH_2$-1.2.3), Hübner, Ann. **195**, 17,
p-Amidosalicylsäure, ($COOH.OH.NH_2$-1.2.5), Ann. **130**, 243,
Amido-m-kresolcarbonsäure, wie solche durch Nitrirung und Reduction der o-Oxy-m-toluylsäure, ($COOH.OH.CH_3$-1.2.4), entsteht.

Zur Herstellung der neuen Producte lässt man moleculare Mengen von Dioxyweinsäure und Hydrazincarbonsäure in wässeriger Lösung in Gegenwart von etwas essigsaurem Natrium bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken.

Beispiel:

Darstellung des beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffes aus 1 Mol. Dioxyweinsäure und 2 Mol. der Hydrazincarbonsäure aus m-Amidobenzoësäure.

2,6 kg dioxyweinsaures Natrium und 3,08 kg m-Hydrazincarbonsäure werden mit 2 Liter Wasser und 2 kg essigsaurem Natrium zusammengerührt und langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sofort eine intensive Gelbfärbung ein und nach mehreren Stunden Erwärmen ist die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei von Krystallen erstarrt. Der gebildete Farbstoff wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Er färbt und druckt sehr schön grünlichgelb. Bei Verwendung der anderen oben aufgeführten Hydrazincarbonsäuren gelangt man zu folgendem Resultat:

Hydrazin der o-Amidosulfosäure . . . . . braunroth,
„ „ p-Amidosulfosäure . . . . . braunroth,
„ „ Amido-m-kresolcarbonsäure . . braunroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazinfarbstoffe nach dem durch Patent Nr. 34294 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass an Stelle der dort erwähnten Hydrazine folgende Amidocarbonsäuren:

m-Amidobenzoësäure, o-Amidosulfosäure, p-Amidosulfosäure

mit Dioxyweinsäure condensirt werden.

Nr. 58076. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Naphtoltrisulfosäure.

Dr. Hermann Koch in Marburg.

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.)
Vom 23. April 1890.

Wenn man auf diejenige Naphtoltrisulfosäure, welche man aus der in der Patentschrift Nr. 38281 beschriebenen Naphtalintrisulfo-

säure durch Nitriren und darauffolgenden Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe — mit Hülfe der Reduction zur Amidoverbindung und Kochen der daraus dargestellten Diazonaphtalintrisulfosäure mit angesäuertem Wasser, sowie Uebersättigen des Reactionsproductes in der Hitze mit einem fixen Alkali bis zur bleibenden stark alkalischen Reaction — erhält, Diazokörper einwirken lässt, so resultiren Azofarbstoffe, welche sich durch ihre auffallend klare und reine, blaustichige Nuance, die besonders im Ueberschein hervortritt und durch grössere Lichtechtheit von den seither im Gebrauch befindlichen Azofarbstoffen gleicher Nuance auszeichnen.

Das Verfahren besteht darin, dass man eine äquivalente Menge einer Diazoverbindung in eine alkalisch gehaltene Lösung einer äquivalenten Menge der oben näher bezeichneten Naphtoltrisulfosäure einwirken lässt.

Die gekennzeichnete Naphtoltrisulfosäure ist neu; sie unterscheidet sich von der einzigen technisch angewendeten Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 dadurch, dass sie sich mit allen Diazoverbindungen ohne Ausnahme zu Azofarbstoffen vereinigt, während die Sulfosäure des genannten Patentes sich z. B. mit Diazoxylol, Diazonaphtalin nicht combinirt. Ferner liefert die neue Naphtoltrisulfosäure weitaus blauere und klarere Nuancen als die des Patentes Nr. 22038. Ausserdem unterscheidet sie sich von dieser wie von allen übrigen Naphtoltrisulfosäuren noch dadurch, dass sie durch Wasserabspaltung in ein inneres Anhydrid übergeht und eine Naphtsultondisulfosäure bildet, welcher Körper seither nicht bekannt war.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen nachstehender Basen auf diejenige Naphtoltrisulfosäure einwirken lässt, welche man aus der in der Patentschrift Nr. 38281 beschriebenen Naphtalintrisulfosäure durch Nitriren und darauffolgenden Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe — mit Hülfe der Reduction zur Amidoverbindung und Kochen der daraus dargestellten Diazonaphtalintrisulfosäure mit angesäuertem Wasser, sowie Uebersättigen des Reactionsproductes in der Hitze mit einem fixen Alkali bis zur bleibenden stark alkalischen Reaction — erhält.

Unter den eben erwähnten Basen sind verstanden: Anilin, as-m-Xylidin, ψ-Cumidin, Benzidin, Tolidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Diäthoxybenzidin, Diamidostilbendisulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfosäure, Amidoazotoluol, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Toluidinsulfosäure (115° C.), as-m-Xylidinsulfosäure, Amidophenolsulfosäure (1.4), Naphthionsäure, Naphtalindisulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner), α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl), β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure (R), β-Naphtylamintrisulfosäure (2R), α-Amido-β-naphtolmethyläther, m-Amidobenzoësäure, Amido-

p-oxybenzoësäure, o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure, m-Nitranilin, p-Nitranilin, o-Amidoparakresolmethyläther, o-Phenetidin, p-Phenetidin, o-Anisidin, p-Anisidin, Dimethoxybenzidin, m-Diamidodiphensäure.

Nr. 58160. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques De St. Denis in Paris.

Zusatz zum Patente Nr. 56456 vom 20. December 1889.

Vom 7. Juni 1890.

Den Gegenstand des vorliegenden Zusatzpatentes bildet die Darstellung von gelben, mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und seifenecht färbenden Farbstoffen durch Anwendung der im Hauptpatente Nr. 56456 beschriebenen Reductionsmethode auf Azofarbstoffe, welche durch Paarung von diazotirten Nitraminen mit Salicylsäure oder Kresotinsäure entstehen.

Beispiel I.

Darstellung eines Azofarbstoffes aus m-Nitranilin.

13,8 kg m-Nitranilin und 35,5 kg gewöhnliche Salzsäure werden mit 1500 Liter Wasser in Lösung gebracht, und in die kalte Flüssigkeit 22,5 Liter Natriumnitrit von 33 Proc. Reingehalt zugegossen. Nach erfolgter Reaction wird die Lösung des Diazokörpers mit 1000 Liter salicylsaurem Natron, welche 13,8 kg reine Säure enthalten, gemischt und die Mischung sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden werden 284 Liter Natronlauge von 40° B. und 16 kg Traubenzucker von 80 Proc. Reingehalt zugegeben. Nun wird die Flüssigkeit auf 40 bis 60° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis eine herausgenommene Probe ungebeizte Wolle in saurem Bade nicht mehr anfärbt. Dieser Punkt wird in 4 bis 8 Stunden erreicht. Durch Ansäuern der Mischung mit Schwefel- oder Salzsäure wird der Farbstoff in unlöslicher Form gefällt. Er wird auf Filtern gesammelt, gewaschen, gepresst und mit 28 Liter Natronlauge von 40° B. in wasserlösliches Natronsalz übergeführt, welches am besten in Form von Pasten verbraucht wird.

Beispiel II.

In Beispiel I. wird das m-Nitranilin durch 15,2 kg m-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107°) oder m-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 78°) oder durch die Mischung derselben ersetzt. Die Reduction wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe nach Ausfärben auf mit Chromoxyd gebeizter Wolle die Abwesenheit des Nitrokörpers zu erkennen giebt.

Beispiel III.

In Beispiel I. und II. wird die Salicylsäure durch 15,2 kg einer der Kresotinsäuren ersetzt und im Uebrigen wie in Beispiel I. und II. verfahren. Das Ende der Reduction wird durch Probefärben erkannt.

Der Azooxyfarbstoff theilt im Allgemeinen der gebeizten Wolle eine grünlichere Nuance mit als der entsprechende nitrirte Azokörper.

Alle diese Farbstoffe, die von einander wenig verschieden sind, besitzen die Eigenschaft, mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und seifenecht gelb zu färben. Die Echtheit dieser Farben steht weder dem Indigoblau, noch dem Alizarinroth nach.

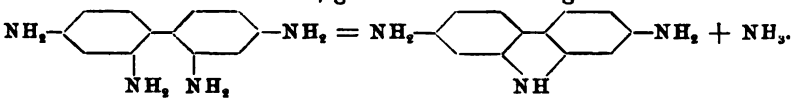
Patentanspruch: Bei dem durch Patent Nr. 56456 geschützten Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen die Abänderung, dass an Stelle der dort aufgeführten Nitroazokörper diejenigen Nitroazokörper, welche mittelst der Diazoverbindungen von m-Nitranilin, m-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin, von Gemischen von m- und p-Nitranilin oder von m-Nitro-p- und -o-toluidin durch Paarung mit Salicylsäure oder (mit Ausnahme der beiden zuletzt genannten Körper) mit m- bezw. o-Kresotinsäure entstehen, behufs Darstellung gelber Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle licht- und seifenecht färben, reducirt werden.

Nr. 58165. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol und Diamidodimethylcarbazol.

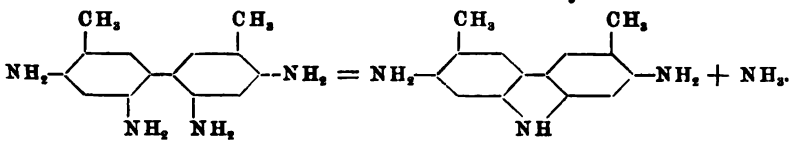
Dr. Ernst Täuber in Berlin.

Vom 2. November 1890.

Das in den Ber. der Deutschen chem. Ges. (23, 797) beschriebene Diamidobenzidin geht durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck in ein Diamidocarbazol über, gemäss der Gleichung:



Dieses Diamidocarbazol liefert Azofarbstoffe, die ungebeizte Baumwolle kräftig färben. In analoger Weise lässt sich aus o-Tolidin ein Diamidotolidin und aus diesem ein Diamidodimethylcarbazol erhalten:



Beispiel I.

Darstellung von Diamidocarbazol.

1 Gewichtstheil schwefelsaures m-Diamidobenzidin wird mit 5 Gewichtstheilen 30 proc. Schwefelsäure 10 Stunden im geschlossenen Gefässe

auf 180° erhitzt. Das Druckgefäss enthält nach dem Erkalten das schwefelsaure Diamidocarbazol als schwach grau gefärbte krystallinische Masse ausgeschieden. Nach dem Abfiltriren kann das Product direct zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen verwendet werden.

Beispiel II.

Darstellung von Diamidodimethylcarbazol.

1 Gewichtstheil salzsaures m-Diamidotolidin wird mit 5 Gewichtstheilen 20 proc. Salzsäure 10 Stunden im geschlossenen Gefässe auf 180° erhitzt. Nach völligem Erkalten ist das Diamidodimethylcarbazol als krystallinisches salzsaures Salz ziemlich vollständig ausgeschieden. Durch Filtration und Waschen mit wenig 20 procentiger Salzsäure wird es in den zur weiteren Verarbeitung geeigneten Zustand gebracht.

Das neue Diamidocarbazol krystallisirt aus Sprit in silberglänzenden, flachen Nadeln. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Base nicht; sie färbt sich beim Erhitzen schon wenig über 200° und nimmt von 230° an allmälig eine theerige Beschaffenheit an. Charakteristisch ist das selbst in siedendem Wasser äusserst schwer lösliche Sulfat.

Die Verbindung ist nicht identisch mit der in der Patentschrift Nr. 46438 beschriebenen, aus Carbazol erhaltenen Verbindung der gleichen Zusammensetzung.

Die letztere (Diamidocarbazol B), nach den Angaben des genannten Patentes dargestellt, ist eine nicht vollkommen einheitliche Substanz, welche aber von dem Diamidocarbazol dieses Patentes auch nicht einmal Spuren enthält. Während das letztere schon in sehr verdünnter salzsaurer Lösung durch Schwefelsäure als weisses Sulfat gefällt wird, giebt eine weit concentrirtere Lösung des Diamidocarbazols B zunächst gar keine Fällung. Erst nach mehrstündigem Stehen setzen sich dunkle Krusten aus der Lösung ab. Die daraus dargestellte und aus Alkohol krystallisirte Base zeigt folgendes Verhalten beim Erhitzen: während das Diamidocarbazol schon wenig über 200° sich dunkler färbt, um bis 260° schwarz und bei dieser Temperatur flüssig zu werden, zeigt dieses Product bei 280° noch kaum eine Farbenänderung und keine Spur von Schmelzung.

Auch die aus den beiden Producten dargestellten Salicylsäuretetrazofarbstoffe erweisen sich durch die grosse Nuancenverschiedenheit als nicht identisch.

Das Diamidodimethylcarbazol zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem niederen Homologen. Es bildet ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes salzsaures und ein ähnlich krystallisirendes schwefelsaures Salz. Das letztere ist in Wasser wesentlich leichter löslich als das entsprechende Salz des Diamidocarbazols. Die aus Alkohol krystallisirte Base ist weiss und silberglänzend; beim Erhitzen färbt sie

sich von 250° an dunkel und schmilzt bei ca. 280° zu einer schwarzen Masse zusammen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol, darin bestehend, dass man m-Diamidobenzidin mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure verschiedener Concentrationen auf Temperaturen über 130° C. erhitzt.
2. Verfahren zur Darstellung von Diamidodimethylcarbazol, darin bestehend, dass man in dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren m-Diamidobenzidin durch m-Diamidotolidin ersetzt.

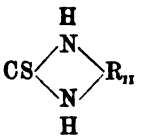
Nr. 58204. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff.

Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Nötzel u. Co. in Griesheim a. M.
(Uebertragen auf Nötzel, Istel u. Co.)

Vom 27. November 1890.

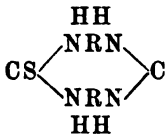
Während die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf aromatische Monamine in der Regel glatt zu Derivaten des symmetrischen Diphenylthioharnstoffs führt, verläuft die Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Diamine nach den bisher bekannten Thatsachen in ganz anderer Richtung.

Es entstehen hierbei nämlich entweder die ringförmig constituirten Alkylenthioharnstoffe von der Formel



(G. 17, 524; Ber. 8, 293; J. 1860, S. 356; Ber. 5, 240)

oder

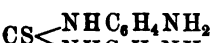


(Ber. 22, 958),

oder es bilden sich Alkylensenföle von der Formel

(Ber. 21, 1066).

Eine Ausnahmestellung unter den Diaminen nimmt das p-Phenylendiamin ein, indem aus demselben durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff der symmetrische Diphenylharnstoff,



entsteht.

Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. p-Phenylendiamin bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung, so erhält man ein krystallinisch ausgeschiedenes Reactionsproduct, welches sich nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser durch Auskochen mit Säuren in einen basischen und einen neutralen Antheil trennen lässt. Der letztere ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von Lellmann (Ann. 221, 28) durch Zersetzung von Diphenylphenylendithioharnstoff,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCSNHC_6H_5\\NHCSNHC_6H_5\end{matrix},$$

dargestellten Phenylenthioharnstoff,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CS,$$

mit welchem er die Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln gemeinsam hat; sein Schmelzpunkt wurde bei 265° gefunden, während der Phenylenthioharnstoff Lellmann's bei 270 bis 271° schmilzt.

Der basische Antheil scheidet sich aus den sauren Lösungen nach dem Uebersättigen mit Ammoniak in Form farbloser Nadeln ab. Er löst sich nur wenig in Alkohol und ist unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Chemisch rein erhält man ihn durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem er aber ebenfalls nur in sehr geringem Maasse löslich ist.

Analyse:

Gefunden:	Berechnet für $CS<\begin{matrix}NHC_6H_4NH_2\\NHC_6H_4NH_2\end{matrix}$
C 60.62	60.46 Proc.
H 5.50	5.42 „

Beim Behandeln mit Bleinitrat und Alkali charakterisirt sich der neue Körper durch die Bildung von Schwefelblei als ein Thioharnstoff. Er ist somit als symmetrischer Diamidodiphenylthioharnstoff aufzufassen. Der Körper schmilzt bei 195°. Er löst sich leicht in Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, und diese Lösungen geben mit Pikrinsäure und mit Schwefelsäure unlösliche krystallinische Niederschläge.

Die Bildung des Diamidodiphenylthioharnstoffs erfolgt auch ohne Anwendung von Wärme nach längerem Stehen des Reactionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur.

Statt in Alkohol kann die Reaction auch in jedem anderen indifferenten Medium ausgeführt werden, in welchem die zur Reaction gelangenden Körper leicht, das Reactionsproduct aber schwer löslich ist. Als solches kommt besonders Aether in Betracht. Die Bildung des technisch nicht verwerthbaren Phenylenthioharnstoffs kann man verhindern, indem man entweder einen grossen Ueberschuss von p-Phenylendiamin auf Schwefelkohlenstoff einwirken lässt (in diesem

Falle findet sich das überschüssig angewendete p-Phenylendiamin in unveränderter Form in der Mutterlauge wieder vor), oder indem man die Reaction bei niedriger Temperatur in alkoholischer oder ätherischer Lösung eintreten lässt.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff dient zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize färben.

Beispiel: Zu einer alkoholischen Lösung von 432 Thln. p-Phenylendiamin gibt man 76 Thle. Schwefelkohlenstoff und hält die Flüssigkeit bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung am Rückflusskühler im Sieden. Nach dem Erkalten filtrirt man den krystallinisch ausgeschiedenen Diamidodiphenylthioharnstoff ab und wäscht ihn wiederholt mit heissem Alkohol und darauf mit heissem Wasser aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische oder ätherische Lösung von p-Phenylendiamin.

Nr. 58271. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 10. November 1889.

In der Patentschrift Nr. 51504 ist eine Reihe neuer Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von den Amidosalicylsäuren und Amidokresolcarbonsäuren ableiten. Dieselben sind sowohl zu Färberei- als auch zu Druckzwecken gleich gut geeignet. Sie verdanken diese von den gewöhnlichen Azofarbstoffen abweichenden Eigenschaften der Orthostellung der allen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einander; dieselben werden hierdurch befähigt, mit Chrom einen festen Lack zu bilden, welcher sie zu den oben angeführten Zwecken verwendbar macht.

Nach dem Patente Nr. 55649 müssen auch den aus den Isomeren der Amidosalicylsäuren, den Amido-p-oxybenzoësäuren gewonnenen Farbstoffen in gewissem Grade die gleichen Eigenschaften, mit Chrom feste, beständige Lacke zu bilden, zugeschrieben werden, weil auch sie zu Druckzwecken sehr geeignet sind; es scheint demnach, dass vor allem die Carboxylgruppe diesen Azofarbstoffen die Eigenschaft, mit Chrom feste Lacke zu bilden, ertheilt.

Auch die Amidophtalsäuren, sowie die Sulfosäuren der oben genannten Carbonsäuren führen zu Farbstoffen, welche sowohl zu Druck- als auch zu Färbereizwecken geeignet sind.

Alle diese Farbstoffe, welche sich von den Amidosalicylsäuren, Amidokresolcarbonsäuren, Amido-p-oxybenzoësäuren, Amidobenzoësäuren, Amidophtalsäuren und deren Sulfoderivaten ableiten, sind

durch Combination der Diazoverbindungen dieser Säuren zunächst mit α-Naphtylamin, Weiterdiazotiren der erhaltenen Amidoazofarbstoffe und Kuppelung mit verschiedenen Farbstoffcomponenten erhalten worden.

Vielen der direct durch Einwirkung der Diazoverbindungen und Farbstoffcomponenten zu erhaltenden Producte konnte — namentlich dann, wenn dieselben sich als sehr leicht löslich erwiesen — keine technische Bedeutung zugesprochen werden.

Dagegen sind die schwerer löslichen Farbstoffe, wie sie u. a. durch Combination obiger Amidocarbonsäuren mit gewissen, im Nachstehenden aufgeführten Componenten entstehen, technisch werthvoll.

Die so zu erhaltenden sind gelbe, rothe, braune bis reinblaue Producte.

Man erhält sie nach Art aller Azofarbstoffe, indem man die Phenole in alkalischer Lösung, die Amine in essigsaurer Lösung combinirt.

Als technisch brauchbare Farbstoffe haben sich erwiesen:

1. die Combination von diazotirter m-Amidobenzoësäure, o-Amidobenzoësäure und p-Amidobenzoësäuren mit Salicylsäure und Kresolcarbonsäuren;
2. die Combinationen der Diazoverbindungen von o-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:6$), p-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:4$), o-Amido-m-kresolcarbonsäure ($COOH:OH:CH_3:NH_2 = 1:2:4:6$), Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren), m-Amidobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure (aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfosalicylsäure (aus sulfirter Salicylsäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfokresolcarbonsäure (aus sulfirter m-Kresolcarbonsäure durch Nitriren und Reduciren), Amidophtalsäure (aus Phtalsäure durch Nitriren und Reduciren) mit β-Hydronaphtochinon (1.2-Dioxynaphtalin), 1.8-Dioxynaphtalin, α-Naphtolcarbonsäuren oder β-Naphtolcarbonsäuren, und
3. die Combinationen von Diazophtalsäure (aus Phtalsäure durch Nitriren, Reduciren und Diazotiren) mit m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Salicylsäure und Kresolcarbonsäuren.

Die unter 1. genannten Combinationen bilden gelbe bezw. röthlichgelbe Farbstoffe, welche an Nuance und Echtheit gegen Licht und Wäsche den bekannten gelben Druckfarbstoffen gleichen. Von den entsprechenden gelben Farbstoffen aus der unter 3. genannten Amidophtalsäure unterscheiden sie sich nur um ein Geringes durch ihre etwas röthere Nuance.

Beispiel I.

Farbstoff aus m-Amidobenzoësäure und Salicylsäure.

13,7 kg m-Amidobenzoësäure werden mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in üblicher Weise diazotirt und alsdann allmälig in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 14,5 kg Salicylsäure unter Umrühren eingetragen Der Farbstoff bildet sich sofort und wird durch Ansäuern der Lösung ausgeschieden. Er färbt chromgebeizte Wolle grünstichig gelb.

Die Stellung der Amidogruppe in der Amidobenzoësäure übt einen wesentlichen Einfluss auf die Nuance der erhaltenen Farbstoffe aus, indem diejenigen der o-Amidobenzoësäure orangegelb, diejenigen der m-Amidobenzoësäure grünstichig gelb und der p-Amidobenzoësäure fast rein gelb färben.

Bei Verwendung der verschiedenen isomeren Kresolcarbonsäuren, speciell der m-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4$) und o-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 2 : 3$), erhält man Producte, welche Wolle in etwas rothstichigeren Tönen färben.

Beispiel II.

Farbstoff aus Amidophtalsäure und 1.2-Dioxynaphtalin.

18 kg Amidophtalsäure werden in bekannter Weise mit 7 kg Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung giebt man in eine mit Natriumacetat versetzte essigsaure, eiskalte, verdünnte Lösung von 1.2-Dioxynaphtalin und überlässt das Gemenge etwa 24 Stunden sich selbst. Der Farbstoff scheidet sich aus und wird filtrirt und ausgewaschen. Er färbt chromgebeizte Wolle in prachtvoll violetten Tönen an. Setzt man an Stelle der Amidophtalsäure in diesem Beispiel eine äquivalente Menge einer anderen Amidocarbonsäure, so entstehen ebenfalls beizenfärbende Farbstoffe, welche sich in vorzüglicher Weise für Druckereizwecke eignen.

Die erzielten Farbstoffe liefern jedoch, je nachdem man sie zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder zum Druck verwerthet, verschiedene Nuancen.

Man erhält so die Resultate, wie sie in nachstehender Tabelle angegeben sind:

	1.2-Dioxynaphtalin		1.8-Dioxynaphtalin		α-Naphtolcarbonsäure		β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°)	
	Färberei	Druck	Färberei	Druck	Färberei	Druck	Färberei	Druck
o-Amidosalicylsäure . . .	violettblau	graublau	blauschwarz	grauschwarz	rothbraun	gelbbraun	violett	violettblau
p-Amidosalicylsäure . . .	blau	graublau	braunschwarz	grauschwarz	rothbraun	gelbbraun	braunschwarz	violettblau
o-Amido-m-kresolcarbonsäure	graublau	graublau	violettschwarz	grauschwarz	rothbraun	dunkelbraun	braunschwarz	violettblau
Amido-p-oxybenzoësäure .	rothbraun	violett	braunschwarz	braun	gelbbraun	gelbbraun	roth	braunroth
m-Amidobenzoësäure . . .	rothbraun	violett	rothbraun	violettbraun	braungelb	gelbbraun	gelbroth	braunroth
Amidosulfobenzoësäure . .	rothbraun	violett	violett	braunschwarz	roth	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
Amidosulfosalicylsäure . .	rothviolett	pflaumenblau	blau	blauschwarz	braun	braun	blauviolett	blau
Amidosulfokresolcarbonsäure	violettblau	pflaumenblau	violett	grauschwarz	braunroth	braun	blauviolett	blau
Amidophtalsäure.	violett	blauviolett	rothbraun	violettbraun	gelbroth	gelbbraun	roth	braunroth

Aus den unter 3. aufgeführten Componenten werden Farbstoffe mit folgenden Eigenschaften erzielt:

Diazophtalsäure +	erzeugt auf chromgebeizter Wolle ein
m-Phenylendiamin . . .	Braun
α-Naphtylamin	Rothbraun
Phenol	Gelb
Resorcin	Gelblichbraun
α-Naphtol	Braunroth
β-Naphtol	Orange
Salicylsäure	Gelb
m-Kresolcarbonsäure . .	Bräunlichgelb

Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht in der in den Beispielen I. und II. angegebenen Weise.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von echten Azofarbstoffen, für Druck- und Färbereizwecke, darin bestehend, dass man:

1. diazotirte m-Amidobenzoësäure, o-Amidobenzoësäure oder p-Amidobenzoësäure mit Salicylsäure, m-Kresolcarbonsäure ($CH_3:OH:COOH = 1:3:4$) oder o-Kresolcarbonsäure ($CH_3:OH:COOH = 1:2:3$) combinirt;
2. die Diazoverbindungen von o-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:6$), p-Amidosalicylsäure ($COOH:OH:NH_2 = 1:2:4$), o-Amido-m-kresolcarbonsäure ($COOH:OH:CH_3:NH_2 = 1:2:4:6$), Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoë-

säure durch Nitriren und Reduciren), m-Amidobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure (aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfokresolcarbonsäure (aus sulfirter m-Kresolcarbonsäure [$CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4$] durch Nitriren und Reduciren), Amidophtalsäure (aus Phtalsäure durch Nitriren und Reduciren) mit 1.2-Dioxynaphtalin (β-Hydronaphtochinon), 1.8-Dioxynaphtalin, α-Naphtolcarbonsäure (gewöhnliche), oder β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°) kuppelt, und

3. diazotirte Amidophtalsäure (aus Phtalsäure durch Nitriren und Reduciren) mit m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, Salicylsäure oder m-Kresolcarbonsäure ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4$) vereinigt.

Nr. 58295. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von alkylirtem Oxydiamidotriphenyl.

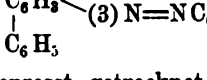
Dr. R. Hirsch in Berlin.

Vom 29. August 1890.

Es ist häufig beobachtet worden, dass diejenigen Phenole, bei welchen das zu der Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituirt ist, unfähig sind, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen, oder dass eine derartige Vereinigung nur schwierig und unvollständig erfolgt. So verhält sich z. B. auch das aus Benzidin erhaltene Diparadioxydiphenyl.

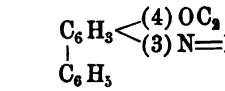
Auffallender Weise findet jedoch leicht und glatt Farbstoffbildung statt, wenn im Dioxydiphenyl eine Hydroxylgruppe äthylirt wird oder wenn man direct von dem p-Oxydiphenyl oder dessen Homologen und Analogen ausgeht. Die Art und Weise, wie die aus diesen Combinationen hervorgehenden Farbstoffe in substituirtes Benzidin und zwar Derivate des Triphenyls, übergeführt werden, zeigt das folgende Beispiel:

10 kg p-Oxydiphenyl, welches entweder nach dem durch Patent Nr. 58001 geschützten Verfahren oder durch Verschmelzen von Diphenylsulfosäure mit Aetznatron dargestellt wird, werden in 200 kg Wasser und 4,5 kg Aetznatron gelöst und hierzu in der Kälte eine aus 5,5 kg Anilin, 20 kg Salzsäure, 100 kg Wasser und 4,1 kg Nitrit erhaltene Diazobenzollösung zugegeben. Nach wenigen Minuten hat sich der Azokörper, welcher durch Krystallisation aus Eisessig in hübschen gelben Nadeln erhalten werden kann, vollständig abgeschieden. Derselbe besitzt die Constitution:

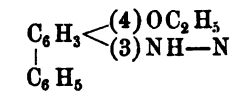


Er wird abfiltrirt, gepresst, getrocknet und unter Zusatz von 2,5 kg Aetznatron in 80 kg Alkohol gelöst. Hierzu werden 7,5 kg Bromäthyl

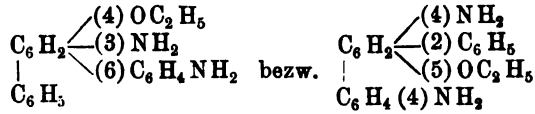
oder 6,2 kg Brommethyl oder die entsprechende Menge Chlormethyl bezw. -äthyl zugesetzt und die Lösung etwa 1 Stunde auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wird von dem in rothen Nadeln ausgeschiedenen alkylirten Azokörper von der Constitution:



abfiltrirt und dieser mit einer Lösung von 20 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure übergossen. Er wird hierdurch in die Hydrazoverbindung



übergeführt, welche durch die vorhandene Salzsäure in Phenyläthoxybenzidin oder Aethoxydiamidotriphenyl



umgewandelt wird. Sobald die breiige Masse vollständig weiss geworden ist, wird die zinnhaltige Mutterlauge durch Filtriren entfernt, das ausgeschiedene Salz in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und nach dem Filtriren durch Zusatz von neutralem, schwefelsaurem Natron gefällt.

Die Sulfate der erhaltenen Basen, welche allgemein als Phenyläthoxy- bezw. Phenylmethoxybenzidine oder auch Alkyloxydiamidotriphenyle zu bezeichnen sind, sind in Krystallform, Löslichkeit und sonstigem Verhalten einander sehr ähnlich.

Sie sind in heissem Wasser erheblich leichter löslich als schwefelsaures Benzidin und krystallisiren daraus in glänzenden Nadeln. Die salzsauren Salze sind in Wasser und namentlich in freier Salzsäure sehr schwer löslich. Die freien Basen werden aus den wässerigen Lösungen der Salze durch Ammoniak in weissen amorphen Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aetheressigsäure und Benzol leicht löslich sind, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die aus den Basen durch Diazotiren und Combination mit Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle gelbstichiger als die Combination von Benzidin und Naphtylaminsulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylmethoxybenzidin bezw. Phenyläthoxybenzidin durch Methyliren oder Aethyliren des Azokörpers aus Anilin und p-Oxydiphenyl, Reduction und Umlagerung.

Nr. 58306. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazo- und Tetrazofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. März 1889.

Die Körper, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, lassen sich bekanntlich in Diazoazosulfosäuren überführen, welche, mit Phenolen und Aminen combinirt, violette bis blauschwarze Azofarben liefern (Patent Nr. 39029). Setzt man nun an Stelle des α-Naphtylamins Oxyäther desselben (Amidonaphtoläther), so erhält man Farbstoffe, welche bedeutend reiner und besonders blauer, bezw. grüner als die nichtsubstituirten Körper sind. — Der gleiche Effect wird erzielt, wenn gewisse Sulfosäuren jener Oxyäther (Amidosulfonaphtoläther) verwendet werden. In Folge dessen lassen sich drei Gruppen von Farbstoffen herstellen.

a) Diazosulfosäuren werden combinirt mit Amidonaphtoläther, wieder diazotirt und mit Phenolen etc. verbunden. Allgemeine Formel:

$$R_1 < \begin{matrix} (SO_3Na)(X) \\ N{=}N{-}C_{10}H_5 \end{matrix} < \begin{matrix} O(Alkyl) \\ N{=}N{-}R_2 \end{matrix}$$

b) Diazoverbindungen unsulfurirter Basen werden combinirt, mit Amidosulfonaphtoläther und wie oben weiter behandelt. Allgemeine Formel:

$$R_1{-}N{=}N{-}C_{10}H_5 < \begin{matrix} O(alkyl) \\ SO_3Na{-}N{=}N{-}R_2. \end{matrix}$$

c) Diazosulfosäuren werden combinirt mit Amidosulfonaphtoläther und wie oben weiter behandelt. Allgemeine Formel:

$$R_1 < \begin{matrix} SO_3Na(X) \\ N{=}N{-}C_{10}H_4 \end{matrix} \begin{matrix} O(alkyl) \\ -SO_3Na \\ N{=}N{-}R_2. \end{matrix}$$

Die Amidonaphtoläther werden durch Reduction der Mononitronaphtoläther erhalten. Für die Zwecke des vorliegenden Verfahrens haben sich der Methyl-, bezw. Aethyläther des α-Amido-β-naphtols als besonders brauchbar erwiesen. Die Amidosulfonaphtoläther, welche vortheilhaft verwendet werden, entstehen durch Nitriren und Reduciren der Methyl-, bezw. Aethyläther der $\beta_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Naphtolmonosulfosäure.

Beispiel I.

9,3 kg Anilin werden in bekannter Weise diazotirt, und einer, mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzten Lösung von 28 kg Amidosulfonaphtolmethyläther zugesetzt. Der Farbstoff fällt sofort als violetter Niederschlag aus, der sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst. Das Na-Salz wird mit der äquivalenten Menge $NaNO_2$ in Wasser

gelöst, und mit ClH (Salzsäure) stark angesäuert. Das Diazoderivat ist nach kurzem Stehen fertig gebildet. — Es scheidet sich in hellgelben Flocken aus. Wird diese Diazoverbindung in alkalischer Lösung zusammengebracht mit einer äquivalenten Menge,

	so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle färbt:
β-Naphtol	violettblau,
$\beta_1\,\beta_4$-Dioxynaphtalin	dunkelblau,
β-Naphtol-β-monosulfosäure	rothblau,
α-Naphtol-α-sulfosäure	blau,
β-Naphtoldisulfosäure R	blau.

Farbstoffe von den gleichen Färbeeigenschaften entstehen, wenn das Anilin ersetzt wird durch ein Aequivalent o-Toluidin, m-Xylidin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, ferner aus den analogen Combinationen Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Anilindisulfosäure, verbunden mit Amidonaphtoläther.

Beispiel II.

30 kg β-Naphtylamin-γ-disulfosäure werden in die Diazoverbindungen übergeführt, und diese mit einer salzsauren Lösung von 19 kg Aethoxynaphtylamin vermischt. Die Bildung des blauvioletten Farbstoffes erfolgt sofort.

Nachdem die Farbstoffbildung vollendet ist, giebt man eine Lösung von 7 kg Nitrit hinzu; es bildet sich die gelbe Lösung der Diazoverbindung, aus der letztere durch Kochsalz ausgefällt wird. Wird diese Diazoazoverbindung in alkalischer Lösung zusammengebracht mit ein Aequivalent,

	so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle färbt:
β-Naphtol	dunkelblau,
$\beta_1\,\beta_4$-Dioxynaphtalin	dunkelblau,
β-Naphtol-β-monosulfosäure . . .	blau,
α-Naphtol-α-sulfosäure	grünblau,
β-Naphtoldisulfosäure R	blaugrün,
m-Oxydiphenylamin	Baumwolle blau.

Farbstoffe von den gleichen Färbeeigenschaften entstehen, wenn die β-Naphtylamindisulfosäure ersetzt wird durch α-Naphtylamindisulfosäure, durch β-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylamintrisulfosäure, ferner aus den analogen Combinationen α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure, verbunden mit Amidosulfonaphtoläther.

Beispiel III.

9,2 kg Benzidin werden diazotirt und in neutraler oder alkalischer Lösung mit 28 kg Amidosulfonaphtolmethyläther vermischt. Die

Farbstoffbildung ist nach einigen Stunden beendet. Der Farbstoff ist in alkalischer Lösung rothviolett, in saurer Lösung blau, derselbe verwandelt sich unter dem Einfluss der salpetrigen Säure in die braune, schwer lösliche Tetrazoverbindung. Diese besitzt die Fähigkeit, mit Naphtolsulfosäuren (β-Naphtol-α-disulfosäuren, α-Naphtol-α-sulfosäure u. s. w.) Farbstoffe zu liefern, welche Wolle, und besonders auch ungebeizte Baumwolle dunkelgrün färben.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, indem man die Diazoderivate — wie von Anilin, o-Toluidin, m-Xylidinsulfosäure, o-Toluidinparasulfosäure mit α-Amido-β-sulfo-β-naphtoläther oder die Diazoderivate von Sulfanilsäure, Anilin, o-p-Disulfosäure mit α-Amido-β-naphtoläther 1:2 verbindet, diese Körper diazotirt, und die Diazoverbindungen einwirken lässt auf β-Naphtol, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure 1:4, β-Naphtoldisulfosäure R.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, indem man die Diazoderivate von α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure 2:8, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure (Patent Nr. 27364) mit α-Amido-β-sulfo-β-naphtoläther oder die Diazoderivate von β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Pat. Nr. 27364), β-Naphtylamintrisulfosäure (aus der Säure des Patentes Nr. 22038) mit α-Amidonaphtoläther oder die Diazoverbindung 1:2 verbindet, diese Körper diazotirt, und die Diazoazoverbindung einwirken lässt auf β-Naphtol, $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-α-monosulfosäure 1:4, β-Naphtoldisulfosäure R, m-Oxydiphenylamin.
3. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, indem man die Tetrazoverbindung von Benzidin, o-Toluidin, mit α-Amido-β-sulfo-β-naphtoläther oder Benzidin-o-disulfosäure mit α-Amidonaphtoläther 1:2 verbindet, diese Körper weiter diazotirt, und die Tetrazoverbindung combinirt mit α-Naphtol-α-monosulfosäure 1:4, β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 58352. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.
Vom 3. Juli 1890.

Von den Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Austausch einer Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus den β-Naphtylamindisulfosäuren er-

halten werden, liefert, wie im Hauptpatent beschrieben ist, namentlich die γ-Verbindung werthvolle Azofarbstoffe. Auch in der α-Reihe ist eine isomere Amidonaphtolsulfosäure gefunden worden, welche mit den verschiedenen Diazokörpern ausserordentlich echte Farbstoffe liefert, die in ihrem Verhalten denjenigen aus der γ-Säure gleichen. Diese neue Amidonaphtolsulfosäure, mit dem Buchstaben B bezeichnet, wird folgendermaassen gewonnen: Die $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure geht bei der Nitrirung in Mononitrosäure über. Reducirt man das rohe Nitrirungsproduct, so lässt sich aus der neutralen Lösung mittelst Kochsalzes das Natronsalz einer α-Naphtylamindisulfosäure abscheiden, welche mit α-Naphtylamindisulfosäure B bezeichnet wird. Diese Säure ist zuerst durch das Patent Nr. 27346 bekannt geworden. Die Abspaltung einer Sulfogruppe wird am besten wie folgt ausgeführt:

30 kg Natronsalz der α-Naphtylamindisulfosäure B werden mit 40 kg Natronhydrat und 60 Liter Wasser 6 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 200 bis 210° C. erhitzt. Dabei ist zu bemerken, dass je nach den Einwirkungsbedingungen neben der Amidonaphtolsulfosäure B eine Isomere erhalten wird, welche in Wasser leicht löslich ist. Nach dem Erkalten verdünnt man die Masse, aus der ein Theil des Natronsalzes der gebildeten Amidonaphtolsulfosäure B in Form von gelben, durchscheinenden Blättern abgeschieden ist, mit Wasser und säuert an. Die Amidonaphtolsulfosäure B scheidet sich in Form farbloser, glänzender Nädelchen aus; die isomere Säure bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser rein erhalten.

Die Amidonaphtolsulfosäure B liefert mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche gelbe Diazoverbindung. Letztere geht bei der Abspaltung der Diazogruppe mittelst Alkohol in die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure über. Das Natronsalz der Amidonaphtolsulfosäure B ist leicht löslich und wird (im Gegensatz zu der bekannten o-Amido-β-naphtol-β-sulfosäure) durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert. Die Säure besitzt wahrscheinlich die Constitution $OH:SO_3H:NH_2 = 2:6:8$ und steht mithin der γ-Amidonaphtolsulfosäure nahe, welche vermuthlich $NH_2:SO_3H:OH = 2:6:8$ constituirt ist.

Die Farbstoffe, welche aus Benzidin und den verwandten p-Diaminen mit zwei Aequivalenten der Amidonaphtolsulfosäure B in alkalischer Lösung entstehen, sind meistens etwas schwer löslich; hervorragende Eigenschaften besitzen die gemischten Farbstoffe, welche die Amidonaphtolsulfosäure als eine Componente erhalten.

Beispiel I.

18,2 kg Benzidin werden diazotirt und die Lösung mit einer neutralen Lösung von 27 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure vermischt. Dieses Gemisch lässt man in Sodalösung einfliessen, so dass die Reaction stets alkalisch bleibt, und giebt dann eine Lösung von 27 kg Amidonaphtol-

sulfosäure B hinzu. Der Farbstoff ist nach einigen Stunden fertig gebildet. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

Beispiel II.

21 kg Tolidin werden diazotirt und die Diazoverbindung in der Kälte mit Soda übersättigt. Man lässt dann eine Lösung von 27 kg Amidonaphtolsulfosäure B einfliessen und giebt, sobald die Bildung des Zwischenkörpers vollendet ist, eine Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-sulfosäure hinzu. Der Farbstoff ist schwer löslich und scheidet sich aus. Er färbt Baumwolle schwarzblau.

Aus anderen Componenten erhält man in der analogen Weise folgende Farben:

Amidonaphtolsulfosäure B mit Benzidin und Salicylsäure: schwarzbraun; Naphthionsäure: violettschwarz; α-Naphtol-α-sulfosäure: schwarzblau; β-Naphtol-α-disulfosäure: schwarzblau; γ-Amidonaphtolsulfosäure: schwarz.

Die analogen Producte aus Tolidin, sowie aus Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther geben grünstichigere Producte.

Die β-Naphtylaminsulfosäuren verhalten sich der Naphthionsäure analog.

Nimmt man die Combination der Disazoverbindungen mit der Amidonaphtolsulfosäure B in schwach saurer Lösung vor, so erhält man nicht schwarze, sondern violette Farbstoffe.

Z. B. 18,2 kg Benzidin werden diazotirt und in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von 54 kg Amidonaphtolsulfosäure B eingetragen. Der nach kurzer Zeit fertig gebildete Farbstoff ist schwer löslich; er färbt Baumwolle rothviolett.

Die gemischten Farbstoffe, welche durch Vereinigung der einen Diazogruppe des Tetrazodiphenyls etc. mit Amidonaphtolsulfosäure B in saurer Lösung und der anderen Diazogruppe mit Salicylsäure, Naphtylaminsulfosäure, Naphtolsulfosäure gebildet werden, bewegen sich in ihren Tönen zwischen Braun und Violett. Sie werden ganz analog den entsprechenden Körpern des Hauptpatentes erhalten.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure und Disazoverbindungen, indem man eine Diazogruppe der Disazoderivate folgender p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl mit einem Aequivalent folgender Körper vereinigt: γ-Amidonaphtolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R), Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin.
2. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure und Diazoverbindungen, indem

man die Disazoderivate der unter 1. genannten p-Diamine mit je zwei Aequivalenten Amidonaphtolsulfosäure B in schwach saurer Lösung verbindet.

Nr. 58415. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck und Färberei aus der Amidophtalsäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 24. Mai 1889.

Bei dem weiteren Verfolg der Arbeiten auf dem Gebiete der beizenfärbenden Azofarbstoffe, welche durch die Patente Nr. 51504 sowie Nr. 55649 bekannt geworden sind, hat sich gezeigt, dass sich auch die zur Darstellung von Azofarbstoffen technisch noch nicht verwendeten Amidophtalsäuren zur Herstellung beizenfärbender Azofarbstoffe eignen. Auch sie führen zu Producten, welche, in Folge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen mit Chromsalzen aufgedruckt, einen festen, beständigen Lack bilden, der sie zu Druckzwecken geeignet macht.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen beizenfärbenden Farbstoffgruppe besteht, wie das in der Patentschrift Nr. 51504 beschrieben, darin, dass man die Amidophtalsäure zunächst mit 1 Mol. α-Naphtylamin vereinigt, die gebildeten Amidoazofarbstoffe diazotirt und die resultirenden Diazoverbindungen auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken lässt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Amidobenzoësäurefarbstoffen sind die Amidophtalsäurefarbstoffe auch gut zum Färben von Wolle im sauren Bade, speciell aber von mit Chrom vorgebeizter Wolle geeignet, und es ist dieser Unterschied dieser beiden Gruppen der beizenfärbenden Azofarbstoffclasse wohl in der in ihnen enthaltenen zweiten Carboxylgruppe und speciell in der Orthostellung derselben zu einander zu suchen.

Diese Farbstoffe gleichen demnach denjenigen des Patentes Nr. 51504, welche aus Amidosalicylsäure und Amidokresolcarbonsäure gewonnen werden.

Die Darstellung dieser neuen Amidophtalsäurefarbstoffe geschieht nach dem in der Patentschrift Nr. 51504 beschriebenen Verfahren.

Beispiel: Farbstoff aus Amidophtalsäure, α-Naphtylamin und α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther).

Eine Lösung der Diazoverbindung von Amidophtalsäure von 5 kg Nitritgehalt wird in eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen. Auf Zusatz von essigsaurem Natron geht die Bildung des Amidoazofarbstoffes sofort vor sich. Derselbe ist in essigsaurer Lösung mit rein blaurother, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Beim Druck liefert er ein Gelbroth.

Zur Ueberführung dieses Amidoazofarbstoffes in seine Diazoverbindung giebt man zu der neutralen Lösung desselben eine Lösung von 5 kg Natriumnitrit, säuert mit Salzsäure an und lässt mehrere Stunden stehen. Die gebildete Diazoverbindung wird abfiltrirt und in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 10 kg α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther) eingetragen. Der Farbstoff bildet sich sofort und wird auf übliche Weise isolirt. Er färbt chromgebeizte Wolle blau an.

Bei Verwendung von Aminen als dritten Componenten wird die Kuppelung in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen. Man erhält so bei der Combination der Diazoverbindung aus α-Amidonaphtalinazophtalsäure mit den nachstehenden Componenten folgende Resultate:

	chromgebeizte Wolle	Wolle direct im sauren Bade
m-Toluylendiamin	stumpfviolett	braun
α-Naphtylamin	dunkelbraun	braun
β-Naphtylamin	dunkelbraun	rothbraun
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	braunviolett	rothbraun
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	braunviolett	rothbraun
Phenol	gelbbraun	gelbbraun
Resorcin	rothbraun	rothbraun
Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun
α-Naphtol	braun	braun
β-Naphtol	rothviolett	braun
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	blau	violettbraun
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	blau	violettbraun
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	rothviolett	rothviolett
β-Naphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 18027)	blauviolett	blauviolett
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	stumpfblau	stumpfblau
β-Naphtoldisulfosäure R und F	stumpfblau	stumpfblau
α-Naphtolcarbonsäure	dunkelbraun	braun
β-Naphtolcarbonsäure	stumpfblau	blau
2.7-Dioxynaphtalin	grüngrau	grünblau
1.8-Dioxynaphtalin	stumpfviolett	stumpfviolett
$\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	blau	blau

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei, darin bestehend, dass man nach dem in der Patentschrift Nr. 51504 beschriebenen Verfahren die Diazophtalsäure auf α-Naphtylamin einwirken lässt, den gebildeten Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und dann mit den folgenden Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt:

m-Toluylendiamin,
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria-Witt),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure.

α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),
α-Naphtolmonosulfos. (Cleve),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 18027),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure F,
α-Naphtolcarbonsäure, β-Naphtolcarbonsäure,
2.7-Dioxynaphtalin,
1.8-Dioxynaphtalin,
$\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Nr. 58505. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, violetter und brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 9. Mai 1890.

Neue und werthvolle Hexa-Azofarbstoffe entstehen, wenn man die aus Benzidin, o-Tolidin oder o-Dianisidin herstellbaren Tetrazoverbindungen auf 1 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure oder $\alpha_1 a_3$-Naphtylaminsulfosäure) einwirken lässt, die so entstehenden Producte diazotirt und alsdann mit 2 Mol. einer Mono- oder Disulfosäure des Naphtols oder mit 2 Mol. Naphthionsäure vereinigt.

Die hierbei entstehenden Farbstoffe färben Baumwolle direct; die Nuance wechselt je nach Wahl der Componenten zwischen roth, violett und braun; sämmtliche Producte zeichnen sich durch grosse Lichtechtheit vor den seither bekannten substantiven Farbstoffen von ähnlicher Nuance aus.

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung derselben, welches für alle Fälle das gleiche bleibt, ergiebt sich aus den folgenden Beispielen:

I. Farbstoff aus Benzidin, Naphthionsäure und α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile u. Winther).

18,4 kg Benzidin werden in bekannter Weise diazotirt und in essigsaurer Lösung mit 25 kg Naphthionat combinirt; das ausgeschiedene Product wird durch Zusatz von 6,9 kg Nitrit und entsprechender Säuremenge unter Abkühlung diazotirt und alsdann in alkalischer Lösung mit 50 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natron (Nevile u. Winther) combinirt. Der gebildete Farbstoff färbt Baumwolle bräunlichroth.

II. Farbstoff aus Tolidin, Naphthionsäure und α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776).

Die Tetrazoverbindung aus 22,2 kg Tolidin wird zuerst combinirt mit 24,5 kg Naphthionat in essigsaurer Lösung; das ausgeschiedene, dunkel gefärbte Zwischenproduct wird in gleicher Weise, wie unter I.

beschrieben, mit 6,9 kg Nitrit unter Säurezusatz diazotirt und dann mit 72 kg α-naphtol-ε-disulfosaurem Natron in alkalischer Lösung vereinigt. Der Farbstoff färbt Baumwolle rothviolett.

III. Farbstoff aus Dianisidin, Naphthionsäure und α-Naphtol-ε-disulfosäure.

Ersetzt man in Beispiel II. das Tolidin durch 34 kg Dianisidin, so bildet sich ein violetter Farbstoff.

Brauchbare Resultate erhält man fernerhin, wenn die Combinationen mit folgenden Componenten im Verhältniss ihrer Moleculargewichte ausgeführt werden:

	Tetrazoverbindung aus	1. Combination mit	2. Combination mit	Nuance
1.	Benzidin	Naphthionsäure	α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile u. Winther)	bräunlichroth
2.	„	„	β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	bräunlichviolett
3.	„	„	α-Naphtoldisulfosäure (δ)	rothviolett
4.	„	„	β-Naphtoldisulfosäure (R)	rothviolett
5.	Tolidin	„	α-Naphtol-α-sulfosäure (Nevile u. Winther)	bräunlichroth
6.	„	„	β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	bräunlichviolett
7.	„	„	α-Naphtoldisulfosäure (δ)	rothviolett
8.	„	„	α-Naphtoldisulfosäure (ε)	bräunlichroth
9.	„	„	β-Naphtoldisulfosäure (R)	rothviolett
10.	„	„	Naphthionsäure	gelblichroth
11.	„	$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure	α-Naphtoldisulfosäure (δ)	bräunlichviolett
12.	Dianisidin	Naphthionsäure	α-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther)	blauviolett
13.	„	„	β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	violett
14.	„	„	α-Naphtoldisulfosäure (δ)	blauviolett
15.	„	„	α-Naphtoldisulfosäure (ε)	violett
16.	„	„	β-Naphtoldisulfosäure (R)	blauviolett

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass

1. 1 Mol. der Tetrazoverbindungen aus Benzidin, o-Tolidin oder o-Dianisidin entweder mit 1 Mol. Naphthionsäure (α_1-α_2) oder mit 1 Mol. α_1-α_3-Naphtylaminsulfosäure combinirt und das gebildete Product in die Tetrazoverbindung übergeführt wird;
2. die nach 1. gebildete Tetrazoverbindung vereinigt wird mit 2 Mol. Naphthionsäure, α-Naphtolsulfosäure (Nevile u. Winther), α-Naphtoldisulfosäure (δ oder ε), β-Naphtolsulfosäure (Schäffer) oder β-Naphtoldisulfosäure (R).

Nr. 58572. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 57452 vom 16. November 1889.
Vom 25. Februar 1890.

Die in der Patentschrift Nr. 57452 beschriebene neue Classe von Triphenylmethanfarbstoffen, die sogenannten Azotriphenylmethanfarbstoffe, kann man auch in der Weise herstellen, dass man nicht die amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen diazotirt etc., sondern die amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanfarbstoffe.

Das weitere Verfahren ist das bekannte; man lässt die erhaltenen Diazoverbindungen in die alkalische Lösung der Farbstoffcomponenten einfliessen und gelangt so direct zu den beiden färbenden Azotriphenylmethanfarbstoffen des Patentes Nr. 57452.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen des Patentes Nr. 57452, darin bestehend, dass man für die Diazoverbindungen der Leukobasen der dort verwendeten m- und p-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane hier die Diazoverbindungen der Farbstoffe zur Verwendung gelangen lässt.

Nr. 58573. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 57452 vom 16. November 1889.
Vom 31. Januar 1890.

Die m- und p-amidotetraalkylsubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen lassen sich bekanntlich mit Leichtigkeit diazotiren.

Durch Aufkochen in verdünnter Schwefelsäure erhält man die Oxyverbindungen dieser Basen, durch Combination mit Aminen, Phenolen nach dem Patent Nr. 57452 Azotriphenylmethanderivate. Die Ueberführung der so erhaltenen Leukobasen in ihre Farbstoffe ist jedoch eine sehr unvollkommene, man erzielt mit den verschiedenen Oxydationsmitteln höchstens 70 Proc. Ausbeute. Dagegen gelingt die Ueberführung der amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen in die entsprechenden Azofarbstoffe glatt in folgender Weise:

Die leicht zu erhaltenden Diazoverbindungen der amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen lassen sich nämlich direct oxydiren und die so erhaltenen Diazoverbindungen der Triphenyl-

methanreihe durch Kuppelung mit Aminen und Phenolen quantitativ in Azofarbstoffe überführen.

Beispiel: 34,5 kg m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan werden in 300 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure von 30° B. oder Schwefelsäure von 60° B. gelöst; man lässt auf 0° abkühlen und eine Lösung von 7 kg Nitrit zulaufen. Die sofort gebildete Diazoverbindung wird zur Oxydation mit 84 kg einer 28 procentigen Bleisuperoxydpaste versetzt und, wenn bei der Diazotirung Salzsäure verwendet wurde, das Blei durch Zusatz von 300 kg 10 procentiger Schwefelsäure gefällt und durch Filtration getrennt.

Die Kuppelung der Diazoverbindung geschieht in der in der Patentschrift Nr. 57452 angegebenen Weise, indem man dieselbe z. B. zur Darstellung eines grünen beizenfärbenden Farbstoffes in 14 kg einer alkalischen Lösung von Salicylsäure fliessen und einige Zeit stehen lässt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Azotriphenylmethanfarbstoffe des Patentes Nr. 57452, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der m- und p-amidotetraalkylsubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen erst oxydirt und dann mit den betreffenden Componenten kuppelt.

Nr. 58574. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 57452 vom 16. November 1889.
Vom 12. April 1890.

Ausser den in der Patentschrift Nr. 57452 aufgeführten Farbstoffcomponenten geben auch noch einige andere, mit Diazotriphenylmethanderivaten gekuppelt, brauchbare Farbstoffe.

Die besten Resultate erhält man mit Phenol, o-Phenolsulfosäure, m-Oxybenzoësäure, Resorcin, Metanilsäure, und zwar sind die mit m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan erzeugten Farbstoffe gelbgrün bis blaugrün, diejenigen aus p-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan dagegen blau, mit Ausnahme der mit Phenol und Phenolsulfosäure erhaltenen Farbstoffe, welche eine dunkel blaugrüne Nuance zeigen.

In verdünnter heisser Natronlauge lösen sich die reinen Farbstoffe ziemlich leicht mit intensiv grüngelber Farbe; in Säuren sind sie dagegen nur sehr wenig löslich.

Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht nach den im Hauptpatent und 1. Zusatz gemachten Angaben.

Beispiel: 17 kg m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan werden mit 16 kg Schwefelsäure und ca. 500 kg Wasser in Lösung

gebracht, auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit diazotirt. Darauf wird mit 42 kg einer in Wasser aufgeschlämmten 28 procentigen Bleisuperoxydpaste oxydirt; man filtrirt die grüne Lösung kalt und lässt das Filtrat in eine kalte Lösung von 5 kg Phenol in ca. 100 kg 30 procentiger Natronlauge und 100 Liter Wasser einlaufen.

Nach mehrstündigem Stehen wird in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert, der voluminöse, grüne Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann direct als Paste verwendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen Azotriphenylmethanfarbstoffen, darin bestehend, dass man nach den im Hauptpatent, I. und II. Zusatz, angegebenen Verfahren:

a) die diazotirten Leukobasen von
m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan,
p-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
mit Phenol, o-Phenolsulfosäure, m-Oxybenzoësäure, Resorcin, Metanilsäure kuppelt und die erhaltenen Producte oxydirt, oder
b) die Amidoleukobasen oxydirt, darauf diazotirt und mit den unter a) aufgeführten Componenten kuppelt, oder
c) die diazotirten Amidoleukobasen oxydirt und dann mit den unter a) aufgezählten Verbindungen kuppelt.

Nr. 58617. Cl. 8. Verfahren zum Färben mit Baumwollbraun oder Benzobraun.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 16. Januar 1891.

Die von den Erfindern seit mehreren Jahren in den Handel gebrachten Farbstoffe Baumwollbraun A und N färben bekanntlich ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade. Diese Körper sind die Grundsubstanzen für das folgende Färbeverfahren.

(Es sei hierbei bemerkt, dass identische Producte seit Kurzem von anderer Seite unter der Bezeichnung Benzobraun BX und NBX auf den Markt gebracht werden.)

Die Echtheit und Intensität der Baumwollfärbungen der genannten Körper lassen sich dadurch wesentlich erhöhen, dass man die gefärbte Faser mit Nitrit, bezw. salpetriger Säure behandelt und dann durch ein Bad von heissem Wasser oder schwacher Alkalilösung hindurchnimmt. Wird die durch Behandeln mit salpetriger Säure präparirte Waare in ein Bad gebracht, in welchem β-Naphtol, Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Chrysoïdin gelöst sind, so erhält man tiefbraune Färbungen von grosser Echtheit.

Man färbt z. B. 100 kg Baumwolle in 1000 Liter Wasser mit 4 kg Baumwollbraun N eine Stunde kochend unter Zusatz von 15 kg Glaubersalz, windet aus, spült und geht in ein Bad ein, welches auf 1000 Liter ca. 3 kg salpetrigsaures Natron erhält und schwach mit Salzsäure angesäuert ist.

Man zieht 15 Minuten gut um, wäscht und bringt die Waare in eine Lösung von $^1/_2$ kg Soda in 1000 Liter Wasser oder man bringt sie in ein Bad, welches 750 g Naphtol oder 150 g m-Phenylendiamin enthält.

In allen Fällen erhält man ein tiefes Braun von fast absoluter Waschechtheit. Bei Anwendung des Braun A oder bei Verwendung von Phenol, Resorcin etc. sind die Töne nahezu die gleichen.

Patentanspruch: Verfahren zum Echtbraunfärben, darin bestehend, dass die wie üblich hergestellten Färbungen der unter dem Namen Baumwollbraun A und N (bezw. Benzobraun BX und NBX) im Handel bekannten Farbstoffe zuerst mit salpetriger Säure und hierauf mit Alkalien, alkalisch wirkenden Salzen oder mit Lösungen von Phenol, β-Naphtol, Resorcin, m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Chrysoïdin behandelt werden.

Nr. 58618. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 54116 vom 25. October 1889.

Vom 27. April 1890.

Nach dem Patent Nr. 54116 entstehen lichtechte fuchsinrothe Azofarbstoffe durch Combination von Diazobenzol, Homologen und deren Sulfosäuren mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

In diesem Verfahren lässt sich die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit Vortheil durch die Dioxynaphtalindisulfosäure S ersetzen, welche aus der α-Naphtoltrisulfosäure (erhalten durch weitere Sulfirung von Naphtosulton) beim Verschmelzen mit Alkali entsteht. Die Farbstoffe dieser Dioxynaphtalindisulfosäure zeichnen sich durch grössere Klarheit der Färbungen und noch durch ihre Leichtlöslichkeit vor den entsprechenden Combinationen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S aus, während Nuance und Lichtbeständigkeit wenig oder gar keine Verschiedenheit aufweisen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist genau das im Hauptpatent beschriebene.

Beispiel: 130 kg salzsaures Anilin werden mit 120 kg Salzsäure (20° B.) und 70 kg Natriumnitrit diazotirt und in eine Lösung von 375 kg dioxynaphtalindisulfosaurem Natron und 150 kg Natriumacetat eingegossen. Der Farbstoff bildet sich allmälig und krystallisirt in

goldig schillernden Nädelchen aus. Nach beendeter Bildung wird er filtrirt und getrocknet.

An Stelle des Natriumacetats können auch kohlensaure Alkalien verwendet werden, doch wird die Abscheidung des Farbstoffes dann schwieriger.

Mit dem Diazoxylidin combinirt sich die Dioxynaphtalindisulfosäure S nur sehr schwierig und langsam; die Farbstoffbildung ist erst nach mehrtägigem Stehen und schliesslichem Anwärmen vollendet.

Der Ton der Färbungen wird blauer mit zunehmendem Moleculargewicht der Basen.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Verfahren des Patentes Nr. 54116 benutzten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S hier die Dioxynaphtalindisulfosäure S setzt und die Diazoverbindungen von Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilinmonosulfosäure und Toluidinmonosulfosäure auf Dioxynaphtalindisulfosäure S einwirken lässt.

Nr. 58621. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung braunrother gemischter Disazofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co in Elberfeld.

Vom 7. August 1890.

In den Patentschriften Nr. 44797 und Nr. 55798 sind gemischte substantive Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure zu Zwischenproducten und Kuppelung derselben mit Phenolen und Aminen entstehen.

Verwendet man an Stelle der in obigen Patenten aufgezählten Amine α-Naphtylamin, so gelangt man zu braunrothen Farbstoffen, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, sich leicht weiter diazotiren zu lassen und dann, mit Phenolen oder Aminen gekuppelt, schöne lichtechte, substantive Farbstoffe von mannigfaltigster Nuance zu geben.

Man verfährt zur Herstellung dieser gemischten Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl, Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure und α-Naphtylamin, wie in den Patentschriften Nr. 44797 und Nr. 55798 angegeben ist.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure + 1 Mol. α-Naphtylamin.

Zu einer eiskalten Lösung von 8 kg o-Oxy-p-toluylsäure giebt man eine Tetrazodiphenyllösung von 7 kg Nitritgehalt und macht mit Soda eben schwach alkalisch. Nach mehrstündigem Stehen ist das Zwischen-

product als unlöslicher Niederschlag fertig gebildet. Man fügt eine salzsaure Lösung von 7,5 kg α-Naphtylamin hinzu und lässt unter Umrühren längere Zeit stehen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und kann durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt werden. Man filtrirt, trocknet und presst den Farbstoff.

Er stellt ein dunkel rothbraunes Pulver dar, welches sich nur sehr schwer in reinem Wasser löst. Etwas leichter ist es jedoch in natron- oder seifehaltigem Wasser löslich.

Mineralische Säuren fällen aus diesen Lösungen die fast schwarze Farbstoffsäure.

Im alkalischen Seifenbade färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle braunroth.

Ersetzt man in obigem Beispiel die o-Oxy-p-toluylsäure durch die entsprechende Menge Salicylsäure oder Tetrazodiphenyl durch Tetrazoditolyl, so erhält man Farbstoffe mit ganz denselben Eigenschaften, wie sie der oben beschriebene zeigt. Dieselben färben ungebeizte Baumwolle braunroth an.

Man kann diese Farbstoffe auch auf umgekehrtem Wege darstellen, indem man die Tetrazoverbindungen zuerst mit α-Naphtylamin und dann mit Salicylsäure bezw. Kresolcarbonsäure kuppelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung braunrother gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man α-Naphtylamin mit denjenigen Zwischenproducten kuppelt, welche durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxy-p-toluylsäure entstehen.

Nr. 58641. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan.

Remy, Erhart u. Co. in Neuwied-Weissenthurm.

Zusatz zum Patente Nr. 54921 vom 13. August 1889.

Vom 11. Juli 1890.

Zu den in der Patentschrift Nr. 54921 angeführten Farbstoffen werden noch folgende hinzugefügt.

Es entsteht aus:

1. 1 Mol. Basengemenge und 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure (dargestellt aus dem nach dem Patent Nr. 50525 zu erhaltenden Thioparatoluidin durch Sulfuriren mit 8 Thln. Schwefelsäure [Anhydridgehalt 25 Proc.] auf dem Wasserbade) ein gelber Farbstoff;

2. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Naphthionsäure) und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 18027) ein blaurother Farbstoff;

3. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. α-Naphtol ein rothvioletter Farbstoff;

4. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtol ein rothvioletter Farbstoff;

5. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure ein rother Farbstoff;

6. 1 Mol. Basengemenge und 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) ein blaurother Farbstoff;

7. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Naphthionsäure) ein braunrother Farbstoff;

8. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) ein blaurother Farbstoff;

9. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. Sulfanilsäure ein rother Farbstoff;

10. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer, Patent Nr. 18027) ein rother Farbstoff;

11. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) ein rother Farbstoff;

12. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. Resorcin ein brauner Farbstoff;

13. 1 Mol. Basengemenge und 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Resorcin ein gelbbrauner Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen, darin bestehend, dass man das aus der Patentschrift Nr. 50486 bekannte Gemenge der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt:

1. mit 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure (erhalten durch Sulfoniren des Thioparatoluidins des Patentes Nr. 50525);
2. mit 1 Mol. α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Naphthionsäure) und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer, Patent Nr. 18027);
3. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. α-Naphtol;
4. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtol;
5. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure;
6. mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229);
7. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. Naphtylamin-α-monosulfosäure (Naphthionsäure);
8. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner);
9. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. Sulfanilsäure;

10. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer, Patent Nr. 18027);
11. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (sogenannte Schäffer'sche Säure);
12. mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz des Patentes Nr. 3229) und 1 Mol. Resorcin;
13. mit 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Resorcin.

Nr. 58657. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer Bismarckbraunsulfosäure des Patentes Nr. 51662.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 6. Juni 1889.

Die in der Patentschrift Nr. 51662 beschriebenen Bismarckbraunsulfosäuren lassen sich zur Darstellung neuer brauner, Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe verwenden.

Das hierbei einzuschlagende Verfahren besteht in der Einwirkung von diazotirten aromatischen Sulfosäuren auf die bisherigen Bismarckbraunsulfosäuren, im besonderen auf die (1 : 2 : 4 : 6 $CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2$) Toluylendiaminsulfosäuren (Azo-m-Phenylendiamin). Als besonders geeignet zur Erzielung kräftiger Farbstoffe haben sich folgende Sulfosäuren erwiesen: 1. Sulfanilsäure, 2. o-Toluidinsulfosäure, 3. Amidoazobenzolsulfosäure, 4. β-Naphtylaminsulfosäure, 5. Naphthionsäure.

Da das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe dasselbe ist, gleichgültig, von welcher der zuletzt genannten Sulfosäuren man ausgeht, so genügt hier das folgende Beispiel:

Darstellung des Farbstoffes aus Toluylendiaminsulfosäure 1 : 2 : 4 : 6 = $CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2$ und m-Phenylendiamin.

Der nach dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren aus 100 kg Toluylendiaminsulfosäure und 108 kg m-Phenylendiamin dargestellte Farbstoff wird in noch feuchtem Zustande mit 189 kg Diazosulfanilsäure in essigsaurer Lösung zusammengebracht. Die Bildung des neuen Farbstoffes vollzieht sich langsam und sie kann beschleunigt werden durch gelindes Erwärmen der Reactionsmasse. Ist sie beendet, so wird die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, aufgekocht, filtrirt und ausgesalzen. Der trockene Farbstoff bildet ein schwärzliches Pulver mit grünem Schimmer. Er löst sich in Wasser mit brauner Farbe, welche durch Alkalien sehr wenig verändert wird. Die Farbstoffsäure ist schwer löslich in kaltem Wasser. Die anderen aus Toluylendiaminsulfosäure, m-Phenylendiamin-, Toluidinsulfosäure bezw. Naphthionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure herstellbaren Farbstoffe gleichen den oben beschriebenen Säuren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von braunen, Baumwolle ohne Beize im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen, indem entsprechend dem im Patente Nr. 46804 angegebenen Verfahren, diazotirte Sulfanilsäure, bezw. o-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphthionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure combinirt wird mit der Bismarckbraunsulfosäure aus der ($1:2:4:6 = CH_3:NH_2:SO_3H:NH_2$) Toluylendiaminsulfosäure und m-Phenylendiamin.

Nr. 58681. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer direct färbender Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 30. August 1889.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 35341 verbinden sich die Tetrazoverbindungen des Tolidins mit Naphtolen (α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin) oder deren Mono- und Disulfosäuren zu violetten bis blauen Farbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben.

Setzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 35341 an Stelle der dort aufgeführten Naphtole und Dioxynaphtalinsulfosäuren die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, so erhält man ebenfalls violette bis blaue Farbstoffe, welche zum Theil noch blauer, als die in diesem Patent beschriebenen Producte färben.

Es wurden bis jetzt diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren verwendet, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) und der β-Naphtol-β-disulfosäure (G-Säure oder γ-Säure) entstehen. Man erhält durch Vereinigung derselben mit Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl direct färbende Farbstoffe, welche sich durch ihre Klarheit und den blauen Ton der damit erzielten Färbungen auszeichnen.

Das Verfahren zur Darstellung derselben ist vollkommen analog dem in der Patentschrift Nr. 35341 angegebenen. Man lässt 1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. der Salze der Dioxynaphtalinmonosulfosäure in einer bis zum Schluss alkalisch zu haltenden Lösung einwirken. Besser ist es, die Kuppelung in essigsaurer Lösung vorzunehmen. Es werden alsdann z. B. 50 kg o-Tolidinsulfat in 1000 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure von 21° B. fein suspendirt und unter Zusatz der erforderlichen Menge Eis langsam mit einer Lösung von 22 kg Natriumnitrit in Tetrazoditolylchlorid übergeführt. Darauf lässt man die so erhaltene Lösung langsam in eine mit 80 kg essigsaurem Natron versetzte Lösung von 88 kg (1.8-) dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron (Dioxynaphtalinmonosulfosäure S) einlaufen. Nach längerem Stehen wird alkalisch gemacht, zum Kochen erhitzt und der

Farbstoff durch Aussalzen in Form eines dunkelbraunen krystallinischen Niederschlages erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Verfahren des Patentes Nr. 35 341 benutzten Dioxynaphtalinsulfosäuren hier Tetrazodiphenyl oder Tetrazo-o-ditolyl auf (1.8-)Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (Dioxynaphtalinmonosulfosäure S) oder Tetrazoditolyl auf Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, welch letztere beim Verschmelzen der β-Naphtol-β-disulfosäure (G-Säure oder γ-Säure) mit Alkalien entsteht, einwirken lässt.

Nr. 58688. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von reinblauen bis rothvioletten Azofarbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. December 1890.

Nach einer Angabe von Massuo Ikuta (Ann. 243, 282) entstehen bei der Combination von Diazodiphenylamin mit Phenolen, z. B. β-Naphtol und dessen Sulfosäuren, rothe Azofarbstoffe. Im Gegensatz hierzu bilden sich aus manchen Körpern dieser Classe reinblaue bis rothviolette Farbstoffe, deren Nuance um so blauer wird, je mehr Sulfogruppen oder Hydroxylgruppen im Naphtolkern enthalten sind.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

1 Mol. einer Oxynaphtalinsulfosäure wird mit einer reichlichen Menge Alkali, z. B. $2^1/_2$ Mol. Soda, in Wasser zu einer ca. 20procentigen Lösung gelöst. In diese Lösung trägt man bei gewöhnlicher Temperatur und unter gutem Rühren eine äquivalente Menge des auf übliche Weise (z. B. wie in den Ann. 243, 281, angegeben) erhaltenen Diazodiphenylaminsulfats ein, lässt unter Rühren 24 Stunden stehen und scheidet dann den gebildeten Farbstoff durch Aussalzen etc. in üblicher Weise ab.

Die Soda kann durch ein anderes Alkali, z. B. Aetznatron, Ammoniak etc. und auch durch essigsaures Natron ersetzt werden.

Die aus Diazodiphenylamin entstehenden Farben sind die ersten blauen Azofarbstoffe, welche ihre Nuance nicht denselben Chromophoren, wie die Dis- oder Tetrazofarbstoffe, verdanken. Sie unterscheiden sich von diesen durch ihre ausserordentliche Reinheit. Ihrem Tone fehlt die Trübheit, welche die blauen Farbstoffe der oben erwähnten Gruppen nur zur Herstellung schwarzer, nicht auch blauer Töne geeignet erscheinen lässt. Die Klarheit einzelner dieser neuen Farbstoffe übertrifft die des Echtblaues und reicht an diejenige des Rosanilinblaues heran. Bei gleich gutem Egalisirungsvermögen und derselben Lichtechtheit übertreffen sie diejenigen der letztgenannten zwei Farbstoffclassen durch ihre absolute Alkalibeständigkeit, und dadurch, dass die rein-

Farbstoff mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser
1. β-Naphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 42112	Grauschwarz	Violett	Violett	Rothbraun	Roth	Reinblau
2. β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229	Grauschwarz	Schwach violettes Blau	Violett	Rothviolett	Gelbroth	Violett
3. β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 44079	Grauschwarz	Rothviolett	Rothviolett	Rothbraun	Gelbroth	Blau
4. Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 44079 . .	Grauschwarz	Rothviolett	Rothviolett	Gelbroth	Gelbroth	Blau
5. Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776	Grauschwarz	Rothviolett	Rothviolett	Rothviolett	Rothbraun	Blauviolett
6. Monamid der Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776	Schwarz mit Kupferglanz	Blauviolett	Blauviolett	Weinroth	Tiefblau	Blauviolett
7. Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 .	Schwarz	Blauviolett	Rothviolett	Stark rothviolett	Weinroth	Violett
8. Monamid der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058	Schwarz	Reinblau	Indigoblau	Rothviolett	Weinroth	Blau
9. Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261	Schwarz	Rothviolett	Rothviolett	Rothbraun	Weinroth	Violett
10. Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 41934	Schwarz	Weinroth	Braun	Fuchsinroth	Gelbroth	Rothgelb bis rothviolett
11. Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229	Schwarz	Rothbraun	Braun	Braun	Blauviolett	Blauviolett
12. Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229	Schwarz	Rothviolett	Rothviolett	Röthlichbraun	Rothbraun	Violett
13. Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776	Schwarz	Rothviolett	Rothviolett	Fuchsinroth	Rothviolett	Blau

Farbstoff mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser
14. Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	Schwarz mit Kupferglanz	Stark rothviolett	Tiefblau	Fuchsinroth	Rothbraun	Tief reinblau
15. Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 40893	Schwarz	Blau	Blau	Roth	Roth	Blau
16. Dioxynaphtalindisulfosäure aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038	Schwarz	Blauviolett	Violett	Rothviolett	Rothbraun	Rothviolett
17. Dioxynaphtalindisulfosäure aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058	Schwarz	Tiefblau	Violett	Rothbraun	Rothviolett	Tief reinblau
18. Dioxynaphtalindisulfosäure aus der Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Naphtoldisulfosäure S entsteht	Schwarz	Tiefblau	Blau	Gelbroth	Roth	Tief reinblau
19. Amidonaphtolmonosulfosäure R des Patentes Nr. 53076	Schwarz	Rothviolett	Rothviolett	Rothbraun	Ziegelroth	Rothviolett
20. Amidonaphtolmonosulfosäure G des Patentes Nr. 53076	Schwarz	Rothviolett	Rothviolett	Rothbraun	Ziegelroth	Rothviolett
.21 Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023	Schwarz	Roth mit Stich ins Blaue	Roth mit Stich ins Blaue	Fuchsinroth	Weinroth	Rothbraun
22. Amidonaphtoldisulfosäure, welche nach dem Verfahren des Patentes Nr. 53023 aus derjenigen Naphtylamintrisulfosäure gebildet wird, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren und Reduction entsteht	Schwarz	Tiefblauviolett	Rothviolett	Tief blauviolett	Gelbroth	Tief blauviolett

blauen Nuancen auch in den dunkelsten Schattirungen, also als Schwarzblau gefärbt, kaum abreiben. Als Schwarz gefärbt zeigen sie eine reinblaue Uebersicht und verändern die Farbe bei künstlichem Lichte nicht.

Sie sind die ersten blauen Farbstoffe, welche in saurem Bade auf Wolle aufgefärbt und darauf weiss geätzt werden können.

In den Tabellen auf S. 472 und 473 sind die charakteristischen Eigenschaften übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von reinblauen bis rothvioletten Farbstoffen durch Combination von Diazodiphenylamin mit folgenden Oxynaphtalinsulfosäuren:

β-Naphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 42112;
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229;
β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 44079;
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281;
Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 und das Monamid dieser Säure;
Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058;
Naphtoltrisulfosäure-Monamid, dessen Bildung in der Patentschrift Nr. 56058 beschrieben ist;
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261;
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 41934.

Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoldisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält:

Naphtoldisulfosäure R und G des Patentes Nr. 3229,
Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776,
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571,
Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 40893.

Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoltrisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält:

Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038,
Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058,
Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Naphtoldisulfosäure S (Ann. 247, 343) entsteht,
Amidonaphtolsulfosäure R und G des Patentes Nr. 53076,
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023, und

Amidonaphtoldisulfosäure, welche nach dem Verfahren dieses Patentes aus derjenigen Naphtylamintrisulfosäure gebildet wird, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren und Reduction entsteht.

Nr. 58699. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender secundärer Disazofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 39029 vom 3. Juli 1885.

Vom 13. October 1889.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes oder seiner Zusätze die dort verwendeten Naphtolsulfosäuren durch Amidonaphtolsulfosäuren, so erhält man namentlich bei Anwendung derjenigen Amidonaphtolsulfosäure γ, welche durch Austausch der einen Sulfogruppe in der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure gegen Hydroxyl entsteht, schwarzfärbende Azokörper, welche denen des Hauptpatentes im Wesentlichen gleichen, jedoch von grösserer Waschechtheit sind. An dem Verfahren des Hauptpatentes wird durch diese Substitution nichts geändert, doch kann die Combination der betreffenden Diazoazosulfosäure mit der Amidonaphtolsulfosäure auch in neutraler oder schwach saurer Lösung vorgenommen werden, ohne dass in diesem Falle die Nuance der erhaltenen Producte erheblich geändert wird.

Auf Wolle färbt der Farbstoff aus:

Sulfanilsäure + α-Naphtylamin + γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	violettschwarz
	sauer	blauschwarz
o-Toluidinsulfosäure + α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	violettschwarz
	sauer	grauschwarz
Anilindisulfosäure + α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	violettschwarz
	sauer	blauschwarz
β-Naphtylamin-α-sulfosäure + α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	blauschwarz
	sauer	blauschwarz
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure + α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	blauschwarz
	sauer	grauschwarz
α-Naphtylamin-α-disulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin + γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	grauschwarz
	sauer	grünlichschwarz
α-Naphtylamin-β-disulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	violettschwarz
	sauer	grünschwarz
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 45776) + α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure	alkalisch gebildet	blaugrau
	sauer	röthlichschwarz

Patentanspruch: Verfahren der durch Patent Nr. 39029 und dessen ersten und zweiten Zusatz geschützten Art, darin bestehend, dass an Stelle von Naphtolsulfosäure die γ-Amidonaphtolsulfosäure mit den Diazoazosulfosäuren combinirt wird, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate von Sulfanilsäure,

o-Toluidinsulfosäure, Anilindisulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und α-Naphtylaminsulfosäuren der Patente Nr. 41957, 27346 und 45776 entstehen.

Nr. 58868. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grüner secundärer Diazofarbstoffe.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 31. August 1890.

Die von Spica (Gazetta chimica, **16**, 438 ff.) dargestellte β-Naphtoxylessigsäure, $C_{10}H_7O-CH_2-CO_2H$, liefert durch Einwirkung von Salpetersäure von 40° Bé. bei 15 bis 20° C. ein Nitroproduct vom Schmelzpunkt 190 bis 192°, welches durch Behandeln mit den üblichen sauren Reductionsmitteln (Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure oder Zink und Salzsäure) in das Anhydrid der α-Amido-β-naphtoxylessigsäure,

$$C_{10}H_5\begin{cases}NH-CO\\ O-CH_2\end{cases},$$

übergeht. Letzteres Anhydrid bildet in reiner Form Nädelchen, welche bei 200 bis 205° schmelzen, in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Durch kurzes Kochen mit Natronlauge tritt Hydratisirung ein unter Bildung des Natronsalzes der Amido-β-naphtoxylessigsäure:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\ O-CH_2-COONa,\end{cases}$$

welches in schwach bräunlich gefärbten, glänzenden, in warmem Wasser leicht löslichen Nädelchen krystallisirt erhalten werden kann; die mit Mineralsäuren erhitzte Lösung derselben geht bei längerem Stehen oder beim Erwärmen wieder in das Anhydrid über, während bei vorsichtigem Ansäuern in der Kälte die Amido-β-naphtoxylessigsäure als solche erhalten wird.

In gleicher Weise erhält man Sulfoderivate der Amido-β-naphtoxylessigsäure, wenn man z. B. von der durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Schäffer'sche β-Naphtol-β-sulfosäure entstehenden β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure ausgeht. Das auf letztere Art erhaltene Product, die α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure, hat in Form ihres Anhydrids die Zusammensetzung:

$$C_{10}H_5\begin{cases}SO_3H\\ NH-CO\\ O-CH_2\end{cases},$$ ihr Natronsalz: $$C_{10}H_5\begin{cases}SO_3Na\\ NH-CO,\\ O-CH_2\end{cases}$$

kann in schön glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten werden, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind, und durch Behandeln mit kochender, verdünnter Natronlauge in gleicher Weise wie bei der nicht sulfurirten Verbindung hydratisirt werden können.

Wir haben nun gefunden, dass die genannte α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, bezw. ihr Sulfoderivat sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen vermögen, die wieder in Diazoverbindungen übergeführt und aufs Neue mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt werden können. Die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe färben auf Wolle rein schwarze, schwarzgrüne und grüne Töne; sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von den entsprechenden mit α-Naphtylamin erzeugten Farbstoffen, und schliessen die ersten grünen Azofarbstoffe ein, welche ohne Mitwirkung anderer Chromogene (Tetraalkyl-diamido-triphenylcarbinol) erzeugt sind.

Als besonders werthvolle Wollfarbstoffe haben sich bis jetzt die folgenden Combinationen erwiesen:

1. Aus β-Naphtylaminmonosulfosäure des D. R.-P. Nr. 20760 (erste Componente) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure (zweite Componente) + (als dritte Componente):

α-Naphtol	färbt Wolle grünlichschwarz,
β-Naphtol	„ „ bläulichschwarz,
β-Naphtolsulfosäure Schäffer	„ „ blauschwarz,
α-Naphtol-α-sulfosäure Nevile u. Winther	„ „ grünschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure R	„ „ grünschwarz.

2. Aus β-Naphtylaminsulfosäure des D. R.-P. Nr. 20769 + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure +:

β-Naphtolsulfosäure Schäffer . . . färbt Wolle blauschwarz.

3. Aus Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 27246 + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure +:

β-Naphtol	färbt Wolle blauschwarz,
β-Naphtolsulfosäure Schäffer . . .	„ „ grünschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure R	„ „ grünschwarz.

4. Aus p-Amidosalicylsäure + α-Amidonaphtoxylessigsäure +:

α-Naphtol . . .	färbt Wolle und gechromte Wolle kohlschwarz,
β-Naphtol . . .	„ „ „ „ „ blauschwarz,
β-Naphtolsulfosäure Schäffer	„ „ „ schwärzlichgrün,
β-Naphtoldisulfosäure R färbt	„ „ grün.

5. Aus o-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure +:

α-Naphtol	färbt gechromte Wolle schwärzlichblau,
β-Naphtoldisulfosäure R .	„ „ „ graublau.

Von diesen Combinationen erzeugt diejenige aus Naphtylamindisulfosäure des D. R.-P. Nr. 27346, α-Amido-β-naphtoxylessigsäure und β-Naphtoldisulfosäure R auf Wolle seifenbeständigen Färbungen und zeigen die mittelst Amidsalicylsäuren dargestellten Farbstoffen die wichtige Eigenschaft, von gechromter Wolle vollkommen walkecht fixirt zu werden.

Als erste Componente sind ferner verwendbar Anilin und dessen Homologen, Sulfanilsäure, Anilindisulfosäure, m-Amidobenzoësäure, Amidophenolsulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Azoderivate des p-Phenylendiamins, ferner die Tetrazoverbindungen des Benzidins, der Benzidindisulfosäure, der Diamidophenylsäure und analoger Diamine.

Als dritte Componente sind ausser den genannten beispielsweise als geeignet gefunden worden:

α-Naphtylamin, Phenyl- und Tolyl-α-naphtylamin, Diphenyl-m-phenylendiamin, Dioxynaphtalin (1.8), Resorcin und m-Phenylendiamin.

Die Darstellung der aufgeführten Farbstoffe sei an folgendem Beispiele erläutert:

1. Darstellung des Zwischenproductes aus β-Naphtylamin-α-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 20760) und α-Amido-β-naphtoxylessigsäure.

12,3 kg β-naphtylamin-α-sulfosaures Natron werden in 150° C. Wasser gelöst, die Lösung mit 100 kg Eis abgekühlt, mit 18° C. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. versetzt und mit einer Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit in 15 Liter Wasser diazotirt.

Andererseits werden 10 kg α-Amido-β-naphtoxylessigsäureanhydrid zum Zweck der Hydratisirung mit 50 Liter Natronlauge von 40° Bé. und 50 Liter Wasser gekocht, bis die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt ist. Man verdünnt dann mit 250° C. heissem Wasser, lässt erkalten, fügt 400 kg Eis hinzu und säuert mit 125 Liter Essigsäure von 30 Proc. an.

Diese Lösung versetzt man in üblicher Weise mit der (wie oben beschrieben dargestellten) Diazoverbindung unter Rühren. Die Combination ist binnen kurzer Zeit vollendet. Die erhaltene Mischung kann nach 2. gleich weiter verarbeitet werden.

In gleicher Weise vollzieht sich die Bildung des Zwischenproductes bei Anwendung von beispielsweise Benzidin, Sulfanilsäure, Naphthionsäure oder Amidosalicylsäure, während man bei Verwendung der Naphtylaminsulfosäuren des D. R.-P. Nr. 27346 die Diazoverbindung derselben auf Diamidonaphtoxylessigsäure zweckmässig in salzsaurer Lösung reagiren lässt. Ein Erwärmen der Lösung nach erfolgter Combination ist zu vermeiden, da auch in dem fertigen Zwischenproduct eine Anhydrobildung innerhalb des Amidonaphtoxylessigsäurerestes stattfinden kann, wodurch die weitere Diazotirbarkeit verhindert wird.

2. Darstellung der Combination aus dem nach 1. erhaltenen Zwischenproduct mit β-Naphtolsulfosäure Schäffer.

Die nach 1. erhaltene Mischung wird mit 18° C. concentrirter Salzsäure von 20° Bé. versetzt und mit 3,5 bis 4,2 kg Natrinitrit in concentrirter wässeriger Lösung unter Rühren und erforderlichen Falls Eiszusatz weiter diazotirt, die gelbbraune Mischung lässt man dann

einfliessen in eine Lösung von 18 kg α-naphtolsulfosaurem Natron Schäffer in 600 Liter Wasser, welche mit 600 kg Eis gekühlt und mit 100 bis 150 kg calcinirter Soda versetzt ist. Nach erfolgter Combination wird der gebildete Farbstoff ausgesalzen und durch Umlösen gereinigt. Bei Anwendung von anderen Farbstoffcomponenten, wie Naphtylamin, Phenylnaphtylamin etc. an Stelle von β-Naphtolsulfosäure combinirt man unter den Bedingungen, welche für diese Körper zur Vereinigung mit Diazoverbindungen geeignet sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grüner Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, bezw. α-Amido-β-naphtoxylessigsulfosäure enthaltenen Amidoazoverbindungen erneut diazotirt und mit folgenden Phenolen, bezw. deren Sulfosäure vereinigt, unter Bildung nachstehender Combinationen:

1. β-Naphtylaminmonosulfosäure D. R.-P. Nr. 20760 + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) β-Naphtolsulfosäure Schäffer,
   b) β-Naphtoldisulfosäure R.

2. β-Naphtylaminmonosulfosäure D. R.-P. Nr. 20760 + α-Amido-β-naptoxylessig-β-sulfosäure + β-Naphtolsulfosäure Schäffer.

3. Naphtylamindisulfosäure D. R.-P. Nr. 27346 + α-Amido-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) β-Naphtol,
   b) β-Naphtolsulfosäure Schäffer,
   c) β-Naphtoldisulfosäure R.

4. β-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) α-Naphtol,
   b) β-Naphtol,
   c) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer),
   d) β-Naphtoldisulfosäure R.

5. o-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) α-Naphtol,
   b) β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 58893. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Trisazofarbstoffe aus Fuchsin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 12. October 1890.

Obgleich die Fähigkeit des Fuchsins, durch salpetrige Säure in eine Hexazoverbindung verwandelt zu werden, seit langer Zeit bekannt

ist, so ist doch von derselben zur Darstellung von Azofarbstoffen seither in der Technik keine Anwendung gemacht worden.

Die Erfindung besteht nun darin, dass sich Fuchsin mit Salicylsäure zu einem gelben Farbstoff combiniren lässt, welcher die Fähigkeit besitzt, chromgebeizte Wolle in ausserordentlich licht- und walkechten Tönen anzufärben, und somit von hervorragender technischer Bedeutung ist. Einen ganz ähnlichen Farbstoff erhält man mittelst der homologen o-Kresotinsäure.

Im Gegensatz hierzu sind die anderen bisher dargestellten Combinationen des Fuchsins mit Aminen und Phenolen bezw. Sulfosäuren derselben technisch werthlos.

Die Darstellung dieser Farbstoffe ist aus folgendem Beispiel ersichtlich:

4,1 kg Fuchsin werden in 200 Liter kochendem Wasser gelöst, heiss mit 10 Liter concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 versetzt und die Lösung nach dem Erkalten mit 100 kg Eis vermischt. Die Diazotirung erfolgt in üblicher Weise durch Zusatz einer concentrirten Lösung von 2,3 kg Natriumnitrit von 97 Proc. Gehalt. Die Lösung der gebildeten Trisazoverbindung lässt man nach einigen Stunden allmälig unter Rühren in eine auf 4 bis 6° C. abgekühlte Lösung von 4,5 kg Salicylsäure in 120 Liter Wasser und 12,5 Liter Natronlauge von 40° B. einlaufen. Man rührt 12 Stunden bezw. bis zur Vollendung der Farbstoffbildung und versetzt dann die klare rothgelbe Lösung mit 18 Liter concentrirter Salzsäure von 1,19 spec. Gew. Hierdurch wird die Farbstoffsäure in Form eines graubraunen Niederschlages abgeschieden; sie wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und alsdann durch die zur Neutralisation erforderliche Menge von ca. 2 kg calcinirter Soda in Lösung gebracht. Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbad schliesslich zur Trockne.

Der so dargestellte Farbstoff bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in kaltem Wasser leicht und auch in Alkohol ziemlich leicht mit braungelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit tief bläulichgrüner Farbe löst.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus Fuchsin und o-Kresotinsäure verfährt man völlig analog obigem Beispiel, nur verwendet man 5 kg letztgenannter Säure an Stelle der im Beispiel angegebenen Menge Salicylsäure. Der so erhaltene Farbstoff ist dem oben beschriebenen sehr ähnlich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Trisazoverbindung des Fuchsins auf Salicylsäure oder o-Kresotinsäure im Verhältniss von 1 : 3 Mol. einwirken lässt.

Nr. 59081. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 21. Mai 1889.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 55649 gelangt man, von der Amido-p-oxybenzoësäure ausgehend, zu Farbstoffen, welche die Fähigkeit besitzen, mit Chrom beständige, feste Lacke zu bilden, und deshalb zu Druckzwecken verwendbar sind. Es ist dort im Gegensatz zu den Ausführungen in der Patentschrift Nr. 51504, in welcher ähnliche, sich von den Amidosalicylsäuren (und den Amidooxytoluylsäuren) ableitende Farbstoffe beschrieben werden, behauptet worden, dass die Fähigkeit dieser Gruppe von Farbstoffen, mit Chrom eine feste Verbindung einzugehen, welche sie zu Druckzwecken geeignet macht, der allen Farbstoffen eigenen Carboxylgruppe zugeschrieben werden müsse; in Uebereinstimmung hiermit führen nun auch die Amidobenzoësäuren, wenn sie zunächst mit α-Naphtylamin gekuppelt, weiter diazotirt und mit Farbstoffcomponenten vereinigt werden, zu technisch sehr werthvollen Farbstoffen, welche, mit Chromsalzen gedruckt, echt fixirt werden.

Für mit Chrom vorgebeizte Wolle oder für Wolle im sauren Bade sind diese Farbstoffe, gleich den Amido-p-oxybenzoësäurefarbstoffen, weniger geeignet.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Azofarbstoffe aus Amidobenzoësäuren ist dasselbe, wie es in den Patentschriften Nr. 51504 und Nr. 55649 angegeben ist.

Darstellung des Zwischenproductes m-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin.

Eine Lösung der Diazoverbindung von m-Amidobenzoësäure von 5 kg Nitritgehalt wird in eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen. Auf Zusatz von essigsaurem Natron geht die Bildung des Farbstoffes sofort vor sich. Derselbe löst in Alkalien mit gelbrother Farbe und druckt gelbroth. Zur Ueberführung in seine Diazoverbindung versetzt man die essigsaure Lösung des Farbstoffes, α-Amidonaphtalinazo-m-benzoësäure, mit einer Lösung von 5 kg Natriumnitrit und säuert an. Die Diazotirung ist nach drei bis vier Stunden vollendet, sobald sich der Niederschlag abzusetzen beginnt. Man filtrirt denselben ab und lässt die so erhaltene Diazoverbindung in der üblichen Weise auf die unten aufgeführten Componenten einwirken.

Man gelangt zu folgenden Resultaten:

m-Phenylendiamin	dunkelbraun,
α-Naphtylamin	violett,
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria) . . .	braun,

m-Sulfanilsäure	gelbbraun,
β-Naphtylamindisulfosäure (R)	braun,
Phenol	gelbbraun,
Resorcin	rothbraun,
Salicylsäure	gelbbraun,
β-Naphtol	braun,
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	violett,
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	braunschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	braun,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	violett,
β-Naphtolmonosulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	blauschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure (Brönner)	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (R)	violettschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure (G)	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtolcarbonsäure	violett,
β-Naphtolcarbonsäure	braun,
α-Naphtolsulfocarbonsäure	violett,
$\alpha_1\alpha_1$-Dioxynaphtalin	dunkelbraun,
$\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure	dunkelbraun.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der m-Amidobenzoësäure zunächst mit α-Naphtylamin kuppelt, den entstehenden Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung auf die folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin,
α-Naphtylamin,
m-Sulfanilsäure,
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),
β-Naphtylamindisulfosäure (R),
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve),
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtolmonosulfosäure (F),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure (R),
β-Naphtoldisulfosäure (G),
β-Naphtoldisulfosäure (F),
α-Naphtolcarbonsäure (gewöhnliche),
α-Naphtolsulfocarbonsäure,
$\alpha_1\alpha_1$-Dioxynaphtalin,
$\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Nr. 59137. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin und seinen Analogen.

Dr. R. Nietzki in Basel.

Vom 13. December 1890.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass p-Amidodinitrodiphenylamin (s. Nietzki und Ernst, Ber. 23, 1853), sowie dessen Isomere und Homologe durch Einwirkung von salpetriger Säure in Diazokörper umgewandelt werden, welche sich mit den Sulfosäuren der Naphtole zu rothen Azofarbstoffen von sehr werthvollen Eigenschaften combiniren lassen.

Beispiel I.

27,4 kg p-Amidodinitrodiphenylamin werden in 60 kg Salzsäure von 20° B. und 500 Liter Wasser möglichst fein suspendirt und mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen ist eine klare, gelbe Lösung der Diazoverbindung entstanden, welche durch Filtration von den zurückbleibenden Verunreinigungen getrennt wird. Man lässt die Flüssigkeit kalt in eine Lösung von 25 kg naphtolmonosulfosaurem Natron (Schäffer'sche β-Naphtol-β-sulfosäure oder α-Naphtol-α-sulfosäure) und 40 kg calcinirter Soda einlaufen und wärmt langsam an. Der Farbstoff scheidet sich zunächst in Form einer zähen Gallerte aus, welche beim Erhitzen auf 70 bis 80° feinkörnig krystallinisch wird. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird der Farbstoff völlig ausgesalzen und in Form einer Paste gebracht.

Das naphtolsulfosaure Natron kann durch 36 kg des Salzes der Naphtoldisulfosäure R ersetzt werden.

Beispiel II.

27,4 kg m-Amidodinitrodiphenylamin (aus Dinitrochlorbenzol und m-Phenylendiamin durch Condensation erhalten) werden in 120 Thln. Salzsäure von 20° B. und 300 Liter Wasser möglichst fein suspendirt. Man lässt in die durch Eis stark abgekühlte Flüssigkeit eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 30 Thln. Wasser langsam einlaufen. Die entstandene Diazoverbindung, welche hier nicht in Lösung geht, sondern grösstentheils suspendirt bleibt, wird, wie unter Beispiel I. angegeben, mit Naphtolsulfosäure combinirt.

Die Diazotirung des p-Amidotolylphenylamins wird nach Beispiel I., die der isomeren m-Verbindung nach Beispiel II. ausgeführt.

Die Nuance der Farbstoffe variirt von lebhaftem Scharlach bis zum tiefen Bordeauxroth. Sie sind sämmtlich in Wasser verhältnissmässig schwer löslich und werden daher am besten in Pastenform angewendet.

Bemerkenswerth ist, dass sie sich sowohl auf metallischen Beizen als auch direct im sauren Bade auf Wolle fixiren und die so erhaltenen Färbungen durch eine grosse Walkechtheit ausgezeichnet sind.

Patentanspruch: Darstellung von Azofarbstoffen durch Ueberführung der durch Einwirkung des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols auf p- und m-Phenylendiamin, p- und m-Toluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:5$ und $CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:4$) erhaltenen Amidodinitro-diphenylamine und -tolylphenylamine in Diazoverbindungen und Combination derselben mit:

1. β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer),
2. α-Naphtol-α-monosulfosäure,
3. β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 59161. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 10. Februar 1891.

Die wichtigsten bisher zum Schwarzfärben verwendeten Azofarbstoffe sind fast ausnahmslos Disazofarbstoffe, welche erhalten werden, indem man die entsprechende Amidoazosulfosäure (z. B. durch Combination einer Diazonaphtalinsulfosäure mit α-Naphtylamin oder durch Sulfuriren von Amidoazobenzol erhalten) diazotirt und auf eine condensationsfähige Componente (z. B. Naphtoldisulfosäure R bezw. Tolylnaphtylamin) einwirken lässt.

Ein von dem obigen ganz abweichendes Verfahren zur Darstellung von neuen, violett bis blauschwarz färbenden Azofarbstoffen beruht darauf, dass die Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure bezw. der Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien erhält, die Fähigkeit besitzt, sich mit 2 Mol. derselben oder mit zwei unter einander verschiedenen Moleculen Diazoverbindung oder mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung vereinigen zu können.

Demgemäss verbinden sich auch die als solche isolirten, aus 1 Mol. erwähnter Dioxynaphtalindisulfosäure mit 1 Mol. Diazoverbindung erhaltenen, in der Regel roth bis violettroth gefärbten Azofarbstoffe mit einem zweiten Molecul der erst angewendeten, oder einem weiteren Molecul einer davon verschiedenen Diazoverbindung zu solchen schwarz färbenden Azofarbstoffen.

Die Combination geht in beiden Fällen am glattesten bei Anwendung von starken Alkalien vor sich, wie Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak, concentrirter Sodalösung etc., und bei Anwesenheit eines Ueberschusses dieser Körper.

Bei Anwendung von 2 Mol. derselben Diazoverbindung lässt man dieselben am einfachsten auf einmal zur Einwirkung gelangen; bei Verwendung von zwei verschiedenen Diazoverbindungen dagegen lässt man die Combination am besten in zwei Phasen so vor sich gehen, dass man erst den Farbstoff aus 1 Mol. Diazoverbindung mit 1 Mol. Dioxynaphtalindisulfosäure erzeugt und dann denselben entweder isolirt oder in demselben Zustande, wie er erhalten wurde, also ohne ihn abzuscheiden, mit dem zweiten Molecul Diazoverbindung combinirt.

Selbstverständlich kann man auch, wie oben beschrieben, operiren, wenn man 2 Mol. derselben Diazoverbindung in Anwendung bringen will. Zur Darstellung der neuen Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

a) 1 Mol. dioxynaphtalindisulfosaures Natron wird mit einer reichlichen Menge, z. B. 4 Mol., Aetznatron in Wasser zu einer 15- bis 20 procentigen Lösung gelöst und hierauf allmälig und unter gutem Rühren mit einer wie üblich bereiteten Lösung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid oder von 1 Mol. Tetrazochlorid versetzt. Nach 12 Stunden ist die Combination vollendet, worauf der Farbstoff ausgesalzen und wie üblich gewonnen wird.

b) 1 Mol. des fertigen Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht, wird unter Zusatz von 1 Mol. und 20 procentigem Ueberschuss Aetznatron in Wasser zu einer etwa 10- bis 15 procentigen Lösung gelöst, worauf man 1 Mol. Diazonaphtalinsulfosäure (1 : 4) hinzufügt und im Uebrigen wie in a) verfährt.

c) 1 Mol. dioxynaphtalindisulfosaures Natron wird mit $1^1/_2$ Mol. Soda in Wasser zu einer etwa 10- bis 15 procentigen Lösung gelöst, hierauf mit 1 Mol. der Diazoverbindung aus β-Naphtylaminsulfosäure (G) versetzt und bei etwa 0 bis 5° C. sechs Stunden gerührt. Nach dieser Zeit ist der blaustichig roth färbende Azofarbstoff gebildet.

Man versetzt hierauf abermals mit der gleichen Menge Soda, fügt 1 Mol. α-Diazonaphtalinchlorid unter gutem Rühren bei der oben angegebenen Temperatur hinzu und verfährt im Uebrigen nach a).

Die werthvollsten Eigenschaften besitzen diejenigen Farbstoffe, bei welchen zur Combination je 1 Mol. eines sulfurirten und nicht sulfurirten Diazokörpers verwendet werden. Die Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von 2 Mol. sulfurirter Diazoverbindungen entstehen, färben weniger gleichmässig. Diejenigen Farbstoffe, welche ausser den Sulfogruppen der Dioxynaphtalindisulfosäure keine Sulfogruppen enthalten, neigen dazu, in satten Färbungen zu bronziren und abzureiben.

Diese Farbstoffe haben noch die Eigenschaft, dass sie beim Färben im sauren Bade unter Zusatz von chromsauren Alkalien ein noch tieferes Schwarz liefern, als ohne diesen Zusatz. Die so erzielten Nuancen liegen zwischen Blauschwarz bis Grünschwarz.

In der nebenstehenden Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoffe übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, welche im sauren Bade, ohne oder mit Zusatz von chromsauren Alkalien, auf Wolle gefärbt, violettschwarze bis grünschwarze Töne erzeugen, darin bestehend, dass man 2 Mol. Diazo- oder 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. derjenigen Dioxynaphtalindisulfosäure einwirken lässt, welche man durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure bezw. der Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien erhält.

Die beanspruchten Combinationen entstehen durch Einwirkung nachstehender Substanzen auf 1 Mol. oben erwähnter Dioxynaphtalindisulfosäure:

2 Mol. diazotirtem Anilin,
2 „ diazotirter Naphthionsäure,
1 „ diazotirtem Benzidin,
1 „ diazotirter Naphthionsäure + 1 Mol. diazotirtem Anilin,
1 „ „ „ + 1 „ „ p-Nitranilin,
1 „ „ „ + 1 „ „ α-Naphtylamin,
1 „ „ „ + 1 „ „ β-Naphtylamin,
1 „ „ „ + 1 „ „ Acet-p-phenylendiamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) + 1 Mol. diazotirtem Anilin,
1 „ diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) + 1 Mol. diazotirtem p-Nitranilin,
1 „ diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) + 1 Mol. diazotirtem α-Naphtylamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) + 1 Mol. diazotirtem β-Naphtylamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) + 1 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (G) + 1 Mol. diazotirtem Anilin,
1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (G) + 1 Mol. diazotirtem p-Nitranilin,
1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (G) + 1 Mol. diazotirtem α-Naphtylamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (G) + 1 Mol. diazotirtem β-Naphtylamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (G) + 1 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin,
1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (R) + 1 Mol. diazotirtem Anilin,

	elbe Zusatz n oniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Unter Zusatz von chromsaurem Alkali
2 Mol. diazotirtem An	roth	Grün	Blauviolett	Prune	Dunkelgrün
2 „ diazotirter Nap	iolett	Blau	Blau	Blau	Dunkelblaugrün
1 „ diazotirtem Be	iolett	Blau	Blau	Blaugrau	Schmutziggrün
1 „ diazotirter Nap	iolett	Blaugrün	Rothviolett	Violett	Schwarzgrün
1 „ diazotirter Nap	nroth	Blau	Fuchsinroth	Tiefbordeaux	Kohlschwarz
1 „ diazotirter Na amin	roth	Blau	Rothviolett	Violett	Schwärzlichgrün
1 „ diazotirter Na amin	roth	Blau	Blau	Blauschwarz	Schwarzgrün
1 „ diazotirter Na nylendiamin .	roth	Blau	Rothviolett	Violettschwarz	Tiefblaugrün
1 „ *diazo*tirter β-N azotirtem Anil	iolett	Grün	Violett	Violettschwarz	Dunkelgrün
1 „ *diazo*tirter β-N azotirtem p-N	iolett	Blaugrün	Fuchsinroth	Tiefbordeaux	Schwarzgrün
1 „ diazotirter β-N azotirtem α-Na	roth	Blau	Violett	Tiefschwarz	Grünschwarz
1 „ diazotirter β-N azotirtem β-Na	nroth	Russischgrün	Blau	Blauschwarz	Grünschwarz
1 „ diazotirter β-N azotirtem Acet	nroth	Grün	Blau	Blauschwarz	Schwarzgrün
1 „ diazotirter β-N Anilin	blau	Grün	Blauviolett	Violettschwarz	Blaues Grünschwarz
1 „ diazotirter β-N p-Nitranilin .	au	Grün	Rothviolett	Rothschwarz	Kohlschwarz
1 „ diazotirter β-N α-Naphtylamir	ett	Blau	Blau	Blauschwarz	Kohlschwarz
1 „ diazotirter β-N β-Naphtylamir	ett	Russischgrün	Blau	Blauschwarz	Schwarzgrün
1 „ diazotirter β-N Acet-p-phenyl	iolett	Grün	Blau	Blauschwarz	Schwarzgrün
1 „ diazotirter β-N Anilin	th	Blau	Roth	Dunkelrothviolett	Violettschwarz
1 „ diazotirter β-N p-Nitranilin .	au	Russischgrün	Rothviolett	Violettschwarz	Tiefschwarz
1 „ diazotirter β-N α-Naphtylamir	nroth	Tiefblau	Roth	Violettschwarz	Bläulichgrünschwarz
1 „ diazotirter β-N β-Naphtylamir	iolett	Russischgrün	Blau	Blauschwarz	Grünschwarz
1 „ diazotirter β-N Acet-p-phenyl	roth	Grün	Rothviolett	Blaues Violettschwarz	Grauschwarz
1 „ diazotirter β- säure (Patent	lett	Blaugrün	Rothviolett	Rothviolett	Violettschwarz
1 „ diazotirter β- (Patent Nr. 2	iolett	Blaugrün	Rothviolett	Dunkelpuce	Grünschwarz
1 „ diazotirter β- (Patent Nr. 2	iolett	Blau	Rothviolett	Dunkelviolettroth	Violettschwarz
1 „ diazotirter β- (Patent Nr. 2	au	Blau	Violett	Bläulichviolettschwarz	Grauschwarz
1 „ diazotirter β- (Patent Nr. 22	iolett	Grün	Blau	Blauschwarz	Grauschwarz

1 Mol. diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (R) + 1 Mol. diazotirtem p-Nitranilin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (R) + 1 Mol. diazotirtem α-Naphtylamin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (R) + 1 Mol. diazotirtem β-Naphtylamin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure (R) + 1 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem Anilin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem p-Nitranilin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem α-Naphtylamin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem β-Naphtylamin,

1 „ diazotirter β-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin.

Nr. 59216. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother Disazofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 54084 vom 28. Juli 1889.

Vom 4. September 1889.

An Stelle des im Hauptpatente erwähnten Aethylhalogenes lassen sich Homologe desselben, sowie Benzylchlorid verwenden.

Das Verfahren wird dadurch nicht geändert, nur das in dem Beispiel des Hauptpatentes die äquivalenten Gewichtsmengen der substituirenden Materialien angewendet werden. Die Farbstoffe sind sämmtlich roth und haben die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide in saurem sowohl als in alkalischem Bade zu färben.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 54084, indem an Stelle des Aethylhalogens oder Sulfats Homologe desselben oder Chlorbenzyl zur Verwendung kommen.

Nr. 59217. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazinfarbstoffe aus Dioxyweinsäure.

Zusatz zum Patente Nr. 58069 vom 17. November 1889.

Vom 17. Januar 1890.

In der Patentschrift Nr. 58069 sind neue beizenfärbende Farbstoffe beschrieben, welche sich von den Hydrazincarbonsäuren ableiten und durch Condensation mit Dioxyweinsäure erhalten werden.

Es wurde dort darauf hingewiesen, dass der erzielte technische Effect dieser Farbstoffe bedingt sei durch die Hydrazincarbonsäuren, deren Carboxylgruppen den Farbstoffen die Fähigkeit verleihen, mit Schwermetallen beständige Lacke zu bilden, welche sie zu Druckzwecken geeignet machen. Während nach den früheren Angaben die Farbstoffreaction in einem Process verläuft, in dem moleculare Mengen der Componenten auf einander einwirken, wurde neuerdings die Beobachtung gemacht, dass die Darstellung dieser Farbstoffe in zwei scharf getrennten Stadien vor sich geht. Zunächst reagirt 1 Mol. der Dioxyweinsäure auf 1 Mol. einer Hydrazincarbonsäure unter Bildung schwach färbender neuer Producte und erst dann mit einer verschiedenen Hydrazinverbindung, so erhält man sogenannte gemischte Farbstoffe. Nach diesem Verfahren ist es jedoch nicht erforderlich, als zweites Molecul eine Hydrazincarbonsäure selbst anzuwenden, sondern es kann jede andere Hydrazinverbindung zur Verarbeitung gelangen.

Die so entstehenden Farbstoffe bilden sich selbstverständlich, auch wenn man als erstes Molecul die gewöhnlichen Hydrazinverbindungen bezw. deren Sulfosäuren und als zweites Molecul eine Hydrazincarbonsäure anwendet.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Hydrazincarbonsäuren ist im Allgemeinen folgendes:

Man löst die Dioxyweinsäure in wenig Wasser, fügt die moleculare Menge der Hydrazincarbonsäure unter Zusatz von essigsaurem Natrium hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, bis keine Veränderung mehr stattfindet. Unter mehrstündigem fortgesetztem Erwärmen fügt man ein zweites Molecul einer beliebigen Hydrazoverbindung hinzu. In der Regel scheidet sich der gebildete Farbstoff nach kurzer Zeit ab.

Man giesst die Schmelze in Wasser und reinigt den gebildeten Farbstoff durch Umlösen in Alkali und Aussalzen.

Als die brauchbarsten Farbstoffe haben sich die folgenden erwiesen, deren Verfahren zur Darstellung im Folgenden beschrieben wird.

Gemischter gelber Farbstoff aus Dioxyweinsäure + 1 Mol. m-Hydrazincarbonsäure + 1 Mol. Phenylhydrazin.

2,64 kg dioxyweinsaures Natron werden in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, bis alles in Lösung gegangen und mit einer alkalischen Lösung von 1,5 kg m-Hydrazincarbonsäure versetzt. Unter Zusatz von 2 kg essigsauren Natrons wird bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis intensive Gelbfärbung eingetreten ist, und darauf nach etwa zwei bis drei Stunden eine essigsaure Lösung von 1,08 kg Phenylhydrazin hinzugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der gelb gefärbte Lösung der gebildete Farbstoff in feinen, gelben Nadeln ab.

Zur Vollendung der Farbstoffreaction wird nach fünf bis sechs Stunden weiter erhitzt und dann die Lösung in Wasser gegossen.

Der so erhaltene Farbstoff ist schwer löslich, druckt schön gelb und färbt in gleicher Nuance.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Phenylhydrazin durch die äquivalente Menge Tolyl- bezw. Xylylhydrazin, so erhält man ganz ähnliche Producte. Ein leicht löslicher Farbstoff bildet sich, wenn man das Phenylhydrazin durch seine Sulfosäuren ersetzt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 58069 zur Darstellung beizenfärbender Hydrazinfarbstoffe und unter Benutzung des durch Patent Nr. 34294 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort geschützten Condensation von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 2 Mol. einer Hydrazincarbonsäure, hier 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 1 Mol. m-Phenylhydrazincarbonsäure, verbindet und die so gebildeten Producte auf die Hydrazinverbindung des Anilins, Toluidins, Xylidins oder deren Sulfosäuren einwirken lässt.

Nr. 59290. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure und Paradiaminen unter Benutzung des durch Patent Nr. 46252 geschützten Verfahrens.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 4. October 1890.

Die Eigenschaft eines Farbstoffes, sich auf der Faser diazotiren und mit Phenolen oder Aminen combiniren zu lassen, wurde bekanntlich zuerst von A. Green am Primulin entdeckt. Seither sind in dem Patent Nr. 53799 ähnliche Beobachtungen bekannt gegeben worden.

Dieselben Eigenschaften des Primulins besitzen die braunen Farbstoffe, welche entstehen, wenn man p-Nitrotoluolsulfosäure unter dem Einfluss von kaustischen Alkalien mit p-Phenylendiamin oder p-Toluylendiamin condensirt.

Folgendes Beispiel erläutert die Darstellung:

16 kg p-Nitrotoluolsulfosäure und 8 kg p-Phenylendiamin werden in 50 Liter kochendem Wasser gelöst und dazu 12 kg Natronlauge von 40° B. gegeben. Nach kurzer Zeit geräth die Flüssigkeit von selbst in lebhaftes Sieden und die Reaction ist bald beendigt. Man kann aus der dunkelbraunen Flüssigkeit den Farbstoff entweder mittelst Kochsalzes ausfällen oder die Reactionsmasse direct zur Trockne verdampfen.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver. Selbst aus verdünnter Lösung wird er durch Säuren in blauschwarzen Flocken gefällt, welche durch salpetrige Säure in eine rothbraune Diazoverbindung übergehen; auf 1 Mol. angewendeter p-Nitrotoluolsulfosäure wird ungefähr 1 Mol. Nitrit verbraucht.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe. Der ungebeizten Baumwolle theilt er im neutralen, alkalischen oder mit Salmiak versetzten Bade eine rothbraune Färbung mit. In eine saure Nitritlösung eingebracht, wird die Faser erst schwarz und alsdann braun und liefert nun, nach dem Waschen in alkalische Naphtollösungen getaucht, bordeauxrothe, mit Resorcin und m-Phenylendiamin braune, mit α-Naphtylamin schwarze Töne von grosser Intensivität und Seifenechtheit.

Dieselben Eigenschaften zeigt der mittelst p-Toluylendiamin erhaltene Farbstoff. Durch Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Alkali, Zinn und Salzsäure etc., werden die Farbstoffe in Diamidostilbendisulfosäure und p-Phenylendiamin bezw. p-Toluylendiamin gespalten. Vermuthlich gehören die neuen Producte zur Classe der Azofarbstoffe; ihre Bildung verläuft im Sinne der folgendea Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3—C_6H_3—NO_2—SO_3Na \\ CH_3—C_6H_3—NO_2—SO_3Na \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N—C_6H_4—NH_2 \\ H_2N—C_6H_4—NH_2 \end{matrix}$$

$$= 4\,H_2O + \begin{matrix} CH—C_6H_3(SO_3Na)—N=N—C_6H_4—NH_2 \\ \| \\ CH—C_6H_3(SO_3Na)—N=N—C_6H_4—NH_2 \end{matrix}.$$

Von den nach dem Patent Nr. 46252 und Zusatzpatent Nr. 48528 erhältlichen Farbstoffen unterscheiden sich die neuen Producte, ausser durch den Farbton und abgesehen von dem durch Diazotiren und Entwickeln auf der Faser zu erzielenden Effect, wesentlich in ihrem Verhalten gegen Säuren.

Die Lösungen der ersteren werden nämlich durch Essigsäure kaum verändert, durch Mineralsäuren mehr oder weniger graugelblich gefärbt und nur aus concentrirten Lösungen gefällt, während die beschriebenen Farbstoffe schon durch Essigsäure, selbst aus verdünnten Lösungen, vollständig in blauschwarzen Flocken ausgefällt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche sich auf der Faser diazotiren und mit Phenolen oder Aminen combiniren lassen, indem unter Benutzung des im Patent Nr. 46252 beschriebenen Verfahrens p-Nitrotoluolsulfosäure mit p-Phenylendiamin oder p-Toluylendiamin unter dem Einfluss kaustischer Alkalien in der Wärme condensirt wird.

Nr. 59523. Cl. 8. Neuerung im Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 14. Mai 1891.

Im Hauptpatent (Nr. 53799) ist nachgewiesen, dass die Farbstoffe der Amidonaphtolmonosulfosäure G (γ-Amidonaphtolmonosulfosäure) sich auf der Faser weiter diazotiren und alsdann mit Phenolen und Aminen combiniren lassen.

Speciell die aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Analogen und γ-Amidonaphtolsulfosäure entstehenden Farbstoffe liefern, diesem Verfahren auf der Baumwollfaser unterworfen, bläulichschwarze bis grünlichschwarze und violettschwarze Töne von hervorragender Echtheit gegen Alkali und Säure.

Wir haben nun gefunden, dass die Farbstoffe derjenigen Amidonaphtoldisulfosäure, welche beim Verschmelzen der durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 darstellbaren α-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien entsteht, ebenfalls die Eigenschaft besitzen, durch salpetrige Säure auf der Faser in Diazoverbindungen überführt zu werden, welche beim Kuppeln mit Aminen und Phenolen zu schwarzen Tönen führen. Man gelangt hierbei dem Hauptpatente gegenüber insofern zu einem bedeutenden technischen Effecte, als man rein schwarze Töne zu erzielen vermag, welche beim Walken sich als äusserst echt erweisen.

So erträgt beispielsweise derartig schwarz gefärbte Baumwolle, mit ungefärbter Baumwolle verflochten, eine Walke bei 50° R. (= 62,5° C.), ohne dass auch nur eine Spur des Farbstoffes in das Weiss übergeht.

Wir verwenden vor Allem diejenigen einfachen oder gemischten Azofarbstoffe der Amidonaphtoldisulfosäure, welche durch Kuppeln mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins (bezw. Diphenetidins), Diamidostilbens, Monoalkyloxydiphenyls, Monoalkyloxyphenyltolyls entstehen.

Diese Farbstoffe färben nicht, wie die entsprechenden Farbstoffe der γ-Amidonaphtolmonosulfosäure, ungebeizte Baumwolle bereits rothstichig bis blaustichig schwarz, sondern rein blau an. Das Verfahren zur Erzeugung der schwarzen Töne auf der mit denselben vorgefärbten Faser ist genau dasjenige des Hauptpatentes. Als Beispiel möge Folgendes dienen:

10 kg Baumwolle werden in einem Farbbade, welches durch Lösen von 0,6 kg des Farbstoffes aus Tetrazodiphenyl und Amidonaphtoldisulfosäure in 200 Liter heissem Wasser und Zugabe von 1 kg Kochsalz hergestellt wurde, während einer Stunde kochend ausgefärbt und gut gespült.

Die blau gefärbte Baumwolle wird alsdann in eine Lösung von 0,2 kg Natriumnitrit in 200 Liter kalten Wassers, welche mit 0,6 kg Salzsäure (20° B) angesäuert wurde, gebracht und in derselben gut bewegt.

Die Baumwolle nimmt hierbei eine grünschwarze Färbung an, welche der Diazoverbindung des Farbstoffs zukommt. Nachdem die Diazotirung vollendet ist, bringt man die Baumwolle nach gutem Spülen in eine wässerige Auflösung von 0,5 kg β-Naphtolnatrium.

Die Baumwolle färbt sich alsbald schwarz und nach längerem Verweilen in dem Bade ist die Kuppelung vollendet. Die so erhaltenen schwarzen Töne erweisen sich als sehr widerstandsfähig gegen Wäsche. Das Schwarz gewinnt bei dieser Behandlung sogar an Feuer und Schönheit.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes (Nr. 53799) an Stelle der Farbstoffe der Amidonaphtolsulfosäure G hier die einfachen oder gemischten Azofarbstoffe derjenigen Amidonaphtoldisulfosäure setzt, welche beim Verschmelzen der durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 erhältlichen Naphtylamintrisulfosäure entsteht und sonach die mit diesen Farbstoffen (aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins (Diphenetidins), Diamidostilbens, Monäthoxydiphenyls, Monäthoxyphenyltolyls vorgefärbte Baumwolle nach einander mit schwach sauren Lösungen von Nitriten und alkoholischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren behandelt.

Nr. 59594. Cl. 12. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der fuchsinrothen Azofarbstoffe des Patentes Nr. 54116.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 54116 vom 25. October 1889.

Vom 26. September 1890.

Gewisse Azofarbstoffe, welche durch Combination von Naphtolpolysulfosäuren mit Diazoverbindungen entstehen, lassen sich durch Erhitzen mit Alkalien in die entsprechenden Dioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffe umwandeln. Namentlich gilt dies von den Azofarbstoffen der α-Naphtoldisulfosäure (S) des Patentes Nr. 40571.

Demgemäss lassen sich die in dem Patente Nr. 54116 beschriebenen fuchsinrothen Azofarbstoffe der (1.8)-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (Dioxynaphtalinmonosulfosäure S) auch gewinnen, indem man die aus den dort aufgeführten Diazoverbindungen von Anilin, Anisidin oder deren Homologen, bezw. Sulfosäuren und α-Naphtoldisulfosäure S zu erhaltenden Azofarbstoffe mit Alkalien verschmilzt.

Beispiel: 1 Gewichtstheil des Farbstoffes Diazotoluol und α-Naphtoldisulfosäure (S) wird in 2 Gewichtstheile 80procentige Natronlauge eingetragen und so lange auf 200 bis 210° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Lösen in Wasser eine rein fuchsinrothe Farbe zeigt. Wird die Schmelze alsdann entweder mit Essigsäure bis zur sauren Reaction oder mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Lösung eben noch schwach alkalisch reagirt, so fällt der Farbstoff aus.

Derselbe besitzt die im Hauptpatente angegebenen Eigenschaften.

Setzt man an Stelle des in diesem Beispiel angewendeten Farbstoffes andere Combinationen aus Diazoverbindungen und α-Naphtoldisulfosäure S, so resultiren in gleicher Weise die correspondirenden Dioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffe.

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der Azofarbstoffe des Patentes Nr. 54116, darin bestehend, dass man die durch Combination der im Hauptpatente genannten Diazoverbindungen mit Naphtoldisulfosäure (S) des Patentes Nr. 40571 zu erhaltenden Azofarbstoffe mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen auf höhere Temperaturen erhitzt.

Nr. 59855. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gemischter rother Disazofarbstoffe.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 20. Januar 1891.

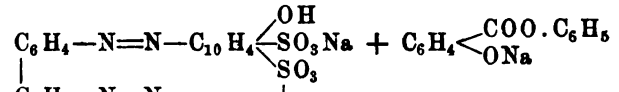
Neue rothe, substantive Farbstoffe lassen sich darstellen, indem man das aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtoldisulfosäure G, nach dem im Patent Nr. 40954 beschriebenen Verfahren entstehende Zwischenproduct in alkalischer Lösung mit Oxycarbonsäureäthern combinirt.

Die so erhaltenen Farbstoffe können durch Einführung eines Alkoholradicals nach bekannten Methoden alkylirt werden. Besonders werthvolle Farbstoffe entstehen bei Anwendung des Salicylsäurephenyläthers (Salol). Der neue Farbstoff, welcher sich grösstentheils ausscheidet, wird durch Aufkochen in Lösung gebracht und ausgesalzen. Derselbe ist leicht löslich in Wasser und färbt in saurem Bade Baumwolle und Wolle lebhaft krapproth.

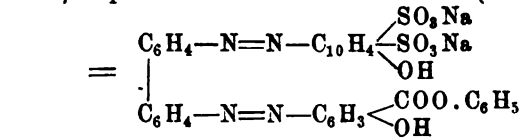
Um den Farbstoff zu äthyliren, digerirt man die alkalische Lösung des Farbstoffes in Alkohol mit Bromäthyl, und zwar verwendet man

auf 1 Mol. Farbstoff ca. $1^1/_2$ Mol. Bromäthyl und die dem Bromäthyl entsprechende Menge Natronlauge bezw. Soda.

Beispiel: Man combinirt ein Tetrazodiphenylsalz mit einem Alkalisalz der β-Naphtoldisulfosäure G in molecularen Verhältnissen, wobei die Flüssigkeit durch Soda alkalisch gehalten werden muss. Nach Beendigung der Bildung des Zwischenproductes wird, ebenfalls in molecularen Verhältnissen, eine alkalische Lösung von Salicylsäurephenyläther hinzugefügt. Die Reaction, welche nach mehrstündigem Durchrühren der Masse beendet ist, verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Zwischenproduct aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtoldisulfosäure G — Salicylsäurephenyläther (Natriumsalz)



Neuer Farbstoff.

Eine 12stündige Digestion bei 60 bis 70° genügt, um den Farbstoff zum grössten Theil zu ätherificiren. Der äthylirte Farbstoff wird durch Umkrystallisiren aus Wasser von dem unäthylirt gebliebenen, leichter löslichen Rest des ursprünglichen Farbstoffs getrennt. Der äthylirte Farbstoff besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und färbt Baumwolle und Wolle in ähnlicher Weise wie der unäthylirte, doch zeigt er bei erhöhter Lebhaftigkeit des Farbtones gleichzeitig den Vorzug der Beständigkeit gegen Alkalien und kann deshalb auch in alkalischem Bade gefärbt werden.

Die Aethylirung des Farbstoffes kann anstatt mittelst Bromäthyls mit ähnlichem Erfolge unter Anwendung eines anderen Aethylhalogens oder von Aethylsulfat ausgeführt werden.

Analoge Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften entstehen, wenn der beschriebene Farbstoff aus Benzidin-β-naphtoldisulfosäure G und Salol in entsprechender Weise durch Einwirkung von Methylhalogenen oder Benzylchlorid methylirt bezw. benzylirt wird.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Farbstoffe besitzen eine sehr reine und lebhafte scharlachrothe Nuance und zeichnen sich vor den bisher bekannten ähnlichen Farbstoffen dadurch aus, dass sie der Färbeflotte nahezu völlig entzogen und deshalb quantitativ gefärbt werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines rothen Tetrazodiphenyl und β-Naphtoldisulfosäure G entsprechenden Zwischenproductes mit dem Phenoläther der Salicylsäure.

2. Alkylirung des nach Patentanspruch 1. erhaltenen Farbstoffes durch Einwirkung der Halogenderivate oder Sulfate des Methyls und Aethyls oder durch Behandeln mit Benzylchlorid.

Nr. 60152. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff.

Farbwerk Griesheim a. M. Wm. Nötzel u. Co. in Griesheim a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 58204 vom 27. November 1890.

Vom 15. März 1891.

Nach Angaben der Patentschrift Nr. 58204 ist die Gewinnung des symmetrischen Diamidodiphenylthioharnstoffes durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Phenylendiamin nicht nur in alkoholischer oder ätherischer Lösung möglich, sondern in jedem indifferenten Medium, in welchem die zur Reaction gelangenden Körper löslich sind. Insbesondere eignen sich als solche ausser den soeben erwähnten noch Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Aceton, ohne jedoch vor jenen Vortheil zu bieten.

Die Ausführung der Reaction bei Anwendung dieser Solventien weicht im Uebrigen von dem in dem Patent Nr. 58204 gegebenen Beispiel nicht ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle von Alkohol oder Aether andere indifferente Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, Aceton, anwendet.

Nr. 60332. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monobenzoylderivaten aromatischer Diamine.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 21. April 1891.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Darstellung von Monobenzoylderivaten aromatischer Diamine. Das Verfahren ist im Nachstehenden durch zwei Beispiele erläutert.

Beispiel I.

Man versetzt eine Lösung von 10 kg Benzidin in 400 Liter Toluol unter Erwärmen am Rückflusskühler bis ungefähr 100° mit 7 kg Benzoylchlorid. Die Reaction tritt rasch ein und ist nach zwei bis drei Stunden beendet. Wenn keine Spur Benzoylchlorid mehr vorhanden ist, destillirt man das Toluol ab; den Rückstand nimmt man mit 200 Liter Wasser und 5 kg Chlorwasserstoffsäure von 21° B. auf, filtrirt und wäscht mit 100 Liter Wasser aus, um das noch unzersetzte

Benzidin zu entfernen. Den nicht in Lösung gegangenen Körper digerirt man mit verdünntem Ammoniak und wäscht mit viel Wasser aus. Schliesslich bringt man den Rückstand in ein Extractionsgefäss und zieht ihn so weit als irgend möglich mit Alkohol aus; dabei bleibt eine geringe Menge unlösliches Dibenzoylderivat zurück.

Das Monobenzoylbenzidin ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Es wird aus Alkohol in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 203 bis 205° erhalten. Das Chlorhydrat ist unlöslich in Wasser und bildet mit salpetriger Säure ein Diazoderivat, welches in der Kälte unlöslich, in Wasser von 60° dagegen löslich ist und sich in gelben Krystallen daraus abscheidet.

Beispiel II.

Man verfährt, wie im ersten Beispiel angegeben, unter Anwendung von 10 kg Tolidin und 6 kg Benzoylchlorid.

Das Monobenzoyltolidin ist unlöslich in Wasser und Aether, in Alkohol ist es leichter löslich als das entsprechende Derivat des Benzidins. Aus Alkohol krystallisirt, zeigt dasselbe den Schmelzpunkt 198 bis 200°.

Das Diazoderivat ist in der Kälte etwas löslich, wird aber durch Kochsalz gefällt. Es scheidet sich aus Wasser von 60° in gelben, seideglänzenden Krystallen ab.

Die Körper sollen als Ausgangsproducte bei der Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monobenzoylbenzidin und Monobenzoyltolidin durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf Benzidin bezw. Tolidin in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels in der Wärme.

Nr. 60373. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 26. Mai 1891.

Ersetzt man in den in dem Patent Nr. 44797 charakterisirten Zwischenproducten, welche durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf 1 Mol. Salicylsäure entstehen, die zweite Diazogruppe durch Hydroxyl, so erhält man werthvolle Azofarbstoffe, welche sich, ähnlich wie die Alizarinfarben, sowohl zum walkechten Färben von vorgebeizter Wolle als auch in der Kattundruckerei verwenden lassen. Sie unterscheiden sich dadurch vortheilhaft von denjenigen Producten, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl bezw. -ditolyl auf 2 Mol. Salicylsäure entstehen (den

Chrysaminen). Diese letzteren sind zwar zur Erzeugung walkechter Töne auf Wolle, in der Kattundruckerei jedoch überhaupt nicht verwendbar, da sie beim Seifen von den bedruckten Stellen heruntergehen und sich in das Weisse einfärben.

Die Darstellung der Farbstoffe aus den oben erwähnten Zwischenproducten geschieht in der Weise, dass diese letzteren mit Wasser, verdünnten Alkalien, am besten aber mit verdünnten Säuren erwärmt bezw. aufgekocht werden, wobei unter Entweichen von Stickstoff die Hydroxylgruppe an Stelle des Diazorestes tritt. Die Farbstoffe leiten sich sonach von einem p-Oxy-p-amidodiphenyl ab, und ist der aus Tetrazodiphenyl hergestellte Farbstoff identisch mit demjenigen, welcher nach dem Verfahren des Patentes Nr. 52661 aus der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls durch Combiniren mit Salicylsäure erhalten wird. In dem letztgenannten Patent ist angegeben, dass dieser Farbstoff ungebeizte Baumwolle gelb anfärbt. Dies ist jedoch nur in so untergeordnetem Maasse der Fall, dass sich derselbe zu diesem Zwecke in der Färberei kaum gebrauchen lässt. Von den beizenfärbenden Eigenschaften dieses Farbstoffes, namentlich aber von seiner Verwendbarkeit beim Kattundruck, ist in dem genannten Patente nichts erwähnt.

Er befindet sich auch bislang nicht im Handel, was wohl dem Umstande zugeschrieben werden muss, dass die Darstellung des Oxyamidodiphenyls umständlich ist und nicht glatt von Statten geht (s. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2, 262).

Nach den Angaben der vorliegenden Patentschrift lässt sich dieser für die Druckerei werthvolle Farbstoff in einfacher Weise und in quantitativer Ausbeute gewinnen. Als technisch verwerthbar haben sich ferner diejenigen Combinationen erwiesen, welche man erhält, wenn einerseits an Stelle des Tetrazodiphenyls dessen Analoge, wie Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, sowie Tetrazodiphenoldimethyläther, andererseits an Stelle der Salicylsäure solche Componenten verwendet werden, welche den aus ihnen dargestellten Azofarbstoffen beizenfärbende Eigenschaften verleihen, wie z. B. Kresotinsäure, Resorcincarbonsäure, α- und β-Oxynaphtoësäuren.

Als Beispiel möge folgendes dienen:

Darstellung des Farbstoffes aus Oxyamidodiphenyl + Salicylsäure.

10 kg Benzidin werden in 500 Liter Wasser unter Zugabe von 28 kg Salzsäure (20° B.) gelöst, die Lösung unter Eiskühlung mit 7,5 kg Nitrit (gelöst in 50 Liter Wasser) diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man in eine eiskalte Lösung von 15 kg Soda und 8,2 kg Salicylsäure in 500 Liter Wasser einlaufen. Nach drei bis vier Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes beendet. Man setzt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zu, filtrirt ab und vertheilt das abfiltrirte Zwischenproduct in 2000 Liter Wasser, die mit 40 kg Schwefelsäure

von 66° B. angesäuert sind. Man erwärmt unter Umrühren mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist, filtrirt und wäscht die Schwefelsäure mit Wasser aus. Die so aus Benzidin erhaltene Farbstoffpaste kann direct zum Färben und Drucken verwendet werden und erzeugt dieselbe hierbei ein rothstichiges Gelb.

Man erzielt bei Verwendung der oben genannten Tetrazoverbindungen bezw. Oxycarbonsäuren auf chromgebeizter Wolle die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Nuancen:

	Farbstoff aus			färbt
1.	Oxyamidodiphenyl	+	Salicylsäure	goldgelb
2.	„	+	o-Kresotinsäure	goldgelb
3.	„	+	m-Kresotinsäure	braunroth
4.	„	+	(1.3.5)-Dioxybenzoësäure .	goldgelb
5.	„	+	α-Oxynaphtoësäure . . .	gelbbraun
6.	„	+	β-Oxynaphtoësäure . . .	grauviolett
7.	Oxyamidoditolyl	+	Salicylsäure	goldgelb
8.	„	+	o-Kresotinsäure	goldgelb
9.	„	+	m-Kresotinsäure	goldgelb
10.	„	+	(1.3.5)-Dioxybenzoësäure .	graubraun
11.	Oxyamidophenyltolyl	+	Salicylsäure	goldgelb
12.	„	+	o-Kresotinsäure	goldgelb
13.	„	+	m-Kresotinsäure	goldgelb
14.	Oxyamidodiphenyldimethyläther	+	Salicylsäure . .	gelbbraun
15.	„	+	m-Kresotinsäure	gelbbraun

Beim Drucken werden gleiche bezw. ähnliche Töne erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl oder Tetrazodiphenyldimethyläther auf 1 Mol. Salicylsäure, o- oder m-Kresotinsäure, α- oder β-Oxynaphtoësäure entstehenden Zwischenproducte in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erwärmt.

Nr. 60440. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 51504 vom 28. März 1889.

Vom 25. Mai 1889.

In dem Patente Nr. 51504 sind Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von den Amidosalicylsäuren und deren Homologen, den Amidooxytoluylsäuren, ableiten.

Diese Producte sind durch ihre Eigenschaft, mit Chrom einen festen Lack zu bilden, äusserst werthvolle Farbstoffe, weil sie sowohl für Druck- als auch zu Färbereizwecken, sowohl für mit Chrom vorgebeizte Wolle, als auch zum directen Färben von Wolle im sauren Bade gleich gut verwendbar sind.

In den Patenten Nr. 55649, Nr. 59081 und Nr. 58415 sind weitere Gruppen dieser Classe von beizenfärbenden Azofarbstoffen beschrieben, welche sich von anderen Amidocarbonsäuren, wie Amido-p-oxybenzoësäuren, Amidobenzoësäuren, Amidonaphtolsäuren ableiten.

In Bezug auf die beizenfärbenden Eigenschaften reihen sich denselben auch die aus den Amidosulfosalicylsäuren und Amidosulfokresolcarbonsäuren entstehenden Farbstoffe an.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Gruppe von beizenfärbenden Farbstoffen ist das nämliche, wie im Hauptpatente beschrieben. Man vereinigt die Diazoverbindungen der Amidocarbonsäuren zunächst mit 1 Mol. α-Naphtylamin, diazotirt die erhaltenen Amidoazofarbstoffe weiter und lässt dieselben aufs Neue auf Farbstoffcomponenten als Amine, Phenole etc. einwirken. Die so erhaltenen Farbstoffe eignen sich in Folge der in ihnen noch enthaltenen Sulfogruppen weniger zum Druck, wie die Producte des Hauptpatentes, als besonders zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle, sowie zum directen Färben von Wolle im sauren Bade, je nach ihrer Löslichkeit.

Beispiel: 17 kg Amidosulfosalicylsäure werden in der üblichen Weise in ihre Diazoverbindung übergeführt und die klare, gelb gefärbte Flüssigkeit in eine salzsaure Lösung von 10 kg α-Naphtylamin eingetragen. Auf Zusatz von essigsaurem Natron geht die Bildung des Amidoazofarbstoffes sofort vor sich. Derselbe löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe und erzeugt beim Drucken gelbrothe Töne. Ohne zu filtriren, versetzt man darauf mit einer Lösung von 5 kg Nitrit, säuert mit Salzsäure an und lässt einige Stunden stehen. Der auf Zusatz von Salzsäure abgeschiedene blauschwarze Niederschlag nimmt mit dem Fortschreiten der Diazotirung eine hellere Farbe an und ist bei Vollendung derselben gelbroth gefärbt; die Diazoverbindung setzt sich am Boden ab.

Wendet man an Stelle der Amidosulfosalicylsäure deren nächst höhere Homologen, die Amidosulfo-m-oxytoluylsäure, an, so erhält man die Diazoverbindung des Farbstoffes Amidonaphtalinazo-sulfo-m-oxytoluylsäure.

Die so erhaltenen Diazoverbindungen werden abfiltrirt und nach dem im Hauptpatente und dessen Zusatzpatenten ausführlich beschriebenen Verfahren mit den unten angeführten Componenten vereinigt.

Die sich von Amidosulfo-m-oxytoluylsäuren ableitenden Farbstoffe unterscheiden sich in ihren Nuancen fast nicht von denen aus der Amidosulfosalicylsäure.

Man gelangt zu folgenden Resultaten:

	Auf chromgebeizter Wolle	Wolle direct im sauren Bade
m-Phenylendiamin	rothviolett	rothviolett
Phenyl-α-naphtylamin	stumpfblau	blaugrau
α-Naphtylamin	blauviolett	violett
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt)	rothviolett	braun
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer)	rothviolett	braun
Phenol	dunkelbraun	gelbbraun
Resorcin	rothbraun	rothbraun
Salicylsäure	gelbbraun	gelbbraun
β-Naphtol	rothviolett	blauviolett
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	blaugrau	grau
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	blauschwarz	dunkelviolett
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	braun	dunkelbraun
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	blau	blau
β-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229)	blau	blau
α-Naphtolcarbonsäure	rothbraun	rothbraun
β-Naphtolcarbonsäure 216°	grünblau	dunkelviolett
(1.8)-Dioxynaphtalin	grau	grau
β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	rothbraun	braun

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 51504 zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Färberei und Druck, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen, der Amidosalicylsäure und Amidokresolcarbonsäure, hier diejenigen von Amidosulfosalicylsäure und Amidosulfo-m-kresolcarbonsäure mit α-Naphtylamin kuppelt, die erhaltenen Amidoazofarbstoffe:

Amidosulfosalicylsäure und α-Naphtylamin,
Amidosulfo-m-oxytoluylsäure und α-Naphtylamin,

weiter diazotirt und auf die folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin,
Phenyl-α-naphtylamin,
α-Naphtylamin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer),
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
β-Naphtol,
α-Naphtolmonosulfosäure (Piria und Cleve),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776),
β-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229),
α-Naphtolcarbonsäure,
β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°),
(1.8)-Dioxynaphtalin,
β_1=β_1-Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

Nr. 60494. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Erster Zusatz zum Patente Nr. 58271 vom 10. November 1889.
Vom 30. November 1890.

In der Patentschrift Nr. 58271 sind einfache Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von den Diazoverbindungen der Amidocarbonsäuren ableiten.

Mit grossem Vortheil lassen sich die daselbst aufgeführten Componenten durch folgende ersetzen:

1. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 oder deren Sulton durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen);

2. Dioxynaphtalindisulfosäure, die aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren, Reduciren, Ueberführung der so erhaltenen α-Naphtylamintrisulfosäure in die Naphtoltrisulfosäure und durch schliessliches Verschmelzen der letzteren mit Alkalien gewonnen wird;

3. Dioxynaphtalindisulfosäure S, welche beim Verschmelzen der α-Naphtoltrisulfosäure S entsteht;

4. Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der in 2. genannten α-Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien sich gewinnen lässt.

Auf diese Weise werden Farbstoffe erhalten, welche gleich denjenigen des Hauptpatentes sich zu Färberei- und Druckzwecken eignen. Die neuen Farbstoffe vermögen in Bezug auf die mit ihnen erzielten Färbungen einen Theil der noch vorhandenen Lücken in diesem Gebiete der Druckfarbstoffe auszufüllen.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist dasjenige des Hauptpatentes und aus folgendem Beispiel ersichtlich:

Farbstoff aus v-Amidosalicylsäure und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

15,3 kg v-Amidosalicylsäure werden in üblicher Weise mit 7 kg Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung giebt man unter Umrühren in eine mit Natriumacetat versetzte eiskalte Lösung von 28 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natrium und lässt das Ganze 24 Stunden lang stehen. Der Farbstoff scheidet sich zum Theil aus, der Rest wird durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt, filtrirt und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade violett, chromgebeizte Wolle schön blaustichig grau an. Er erzeugt beim Drucken mit Chromsalzen blaugraue Töne.

In analoger Weise werden die entsprechenden Farbstoffe der (1.8)-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S, der (1.8)-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S, der (1.8)-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure und der (1.8)-Amidonaphtoldisulfosäure mit den Diazoverbindungen der folgenden Amidosäuren erhalten:

o-, m- und p-Amidobenzoësäure, o- und p-Amidosalicylsäure, Amido-p-oxybenzoësäure, o-Amido-m-kresolcarbonsäure, Amidoanissäure, Amidosulfobenzoësäure, Amidosulfosalicylsäure, Amidosulfokresolcarbonsäure, Amidophtalsäure.

Die Nuancen, welche mittelst dieser neuen Farbstoffe erzielt werden, sind aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich:

I. Farbstoff aus (1.8)-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure und

		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1.	m-Amidobenzoësäure	blauroth	violettschwarz
2.	o-Amidosalicylsäure	violett	blaugrau
3.	o-Amido-m-kresolcarbonsäure	violett	blaugrau
4.	Amidoanissäure	blauroth	dunkelviolett
5.	Amidosulfobenzoësäure	blauroth	violettschwarz
6.	Amidosulfosalicylsäure	rothviolett	blauviolett
7.	Amidophtalsäure	blauroth	dunkelviolett

II. Farbstoff aus (1.8)-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure und

		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
8.	o-Amidobenzoësäure	stumpfes Blauroth	violettschwarz
9.	m-Amidobenzoësäure	blauroth	dunkelviolett
10.	p-Amidobenzoësäure	blauroth	blau
11.	o-Amidosalicylsäure	blauviolett	blau
12.	p-Amidosalicylsäure	violett	grünblau
13.	Amido-p-oxybenzoësäure	violett	grünblau
14.	o-Amido-m-kresolcarbonsäure	blauviolett	grünschwarz
15.	Amidoanissäure	blauroth	blauschwarz
16.	Amidosulfobenzoësäure	roth	schwarzviolett
17.	Amidosulfosalicylsäure	violett	blau
18.	Amidosulfokresolcarbonsäure	violett	grünschwarz
19.	Amidophtalsäure	blauroth	blauviolett

III. Farbstoff aus (1.8)-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure und

		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
20.	o-Amidobenzoësäure	roth	schwarzviolett
21.	m-Amidobenzoësäure	roth	schwarzviolett
22.	p-Amidobenzoësäure	roth	schwarzviolett
23.	o-Amidosalicylsäure	blauroth	blau
24.	p-Amidosalicylsäure	blauroth	grünblau
25.	Amido-p-oxybenzoësäure	blauroth	grünblau
26.	o-Amido-m-kresolcarbonsäure	blauviolett	grünblau
27.	Amidoanissäure	blauroth	blau
28.	Amidosulfobenzoësäure	roth	rothviolett
29.	Amidosulfosalicylsäure	blauroth	blau
30.	Amidosulfokresolcarbonsäure	blauroth	blau
31.	Amidophtalsäure	roth	violett

IV. Farbstoff aus (1.8)-Amidonaphtoldisulfosäure und

		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
32.	o-Amidobenzoësäure	rothviolett	blau
33.	m-Amidobenzoësäure	braunroth	braunroth
34.	p-Amidobenzoësäure	braunroth	braunroth
35.	o-Amidosalicylsäure	braunroth	braunroth
36.	p-Amidosalicylsäure	blauroth	blauviolett
37.	Amido-p-oxybenzoësäure	blauroth	blau
38.	Amidokresolcarbonsäure	rothviolett	blau
39.	Amidoanissäure	braunroth	braunroth
40.	Amidosulfobenzoësäure	roth	blau
41.	Amidosulfosalicylsäure	blauviolett	blauviolett
42.	Amidosulfokresolcarbonsäure	blauviolett	blauviolett
43.	Amidophtalsäure	roth	blau

Aehnliche Töne werden auch bei Verwendung der obigen Farbstoffe für Druckereizwecke erhalten.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 58271 zur Darstellung von echten Azofarbstoffen für Färberei- und Druckzwecke, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von o-, m- und p-Amidobenzoësäure, o-Amidosalicylsäure (COOH:OH :NH_2 = 1:2:6), p-Amidosalicylsäure (COOH:OH:NH_2 = 1:2:5), Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren), o-Amido-m-kresolcarbonsäure (COOH:OH:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5), Amidoanissäure (aus Anissäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfobenzoësäure (aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfosalicylsäure (aus sulfirter Salicylsäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfokresolcarbonsäure (aus sulfirter m-Kresolcarbonsäure (CH_3:OH:COOH = 1:3:4) durch

Nitriren und Reduciren) und von Amidophtalsäure (aus Phtalsäure durch Nitriren und Reduciren), combinirt mit einer der nachbenannten Oxynaphtalinsulfosäuren:

1. (1.8)-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (aus α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 oder deren Sulton durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen);
2. (1.8)-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure (welche durch Verschmelzen mit Alkalien aus derjenigen α-Naphtoltrisulfosäure erhalten wird, die beim Sulfiren der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 entsteht);
3. (1.8)-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, die aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren und Reduciren, Ueberführung der so gewonnenen Amidonaphtalintrisulfosäure in die entsprechende Naphtoltrisulfosäure und durch Verschmelzen der letzteren mit Alkalien erhalten wird;
4. (1.8)-Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der in diesem Anspruch unter 3. genannten Naphtylamintrisulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht.

Nr. 60500. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Azofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 58271 vom 10. November 1889.

Vom 15. März 1891.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 58271 entstehen durch Einwirkung von Diazobenzoësäuren bezw. Diazooxybenzoësäuren, deren Homologen oder von Diazophtalsäuren auf gewisse Phenole Naphtole und deren Carbonsäuren werthvolle Farbstoffe, welche in Folge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen mit Chrom vorgebeizte Wolle waschecht anfärben, sowie für Druckereizwecke vorzüglich geeignet sind.

Ausser den in der genannten Patentschrift aufgeführten Componenten liefert ferner die Dioxybenzoësäure (1.3.5), welche durch Verschmelzen der Disulfobenzoësäure mit Alkalien entsteht (Ann. 159, 222) und die bisher zur Darstellung von Azofarbstoffen keine Verwendung gefunden hat, vorzügliche Resultate.

Beispiel:

Farbstoff aus m-Amidobenzoësäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5).

13,7 kg m-Amidobenzoësäure werden in üblicher Weise mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit diazotirt und alsdann allmälig in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 15,4 kg Dioxybenzoë-

säure (1.3.5) eingetragen. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendet, worauf durch Ansäuern der Farbstoff in rothbraunen Flocken ausgeschieden wird.

Der Farbstoff färbt mit Chrom verbeizte Wolle in goldgelben Tönen an. Ersetzt man in vorstehendem Beispiel die m-Amidobenzoësäure durch ihre Isomeren, durch Amidosalicylsäure bezw. deren Homologen, durch die Sulfosäuren dieser Amidocarbonsäuren oder durch Amidophtalsäure, so erhält man folgende Resultate:

Farbstoff aus m-Amidobenzoësäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt goldgelb,
" " o-Amidobenzoësäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt braunroth,
" " p-Amidobenzoësäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt goldgelb,
" " o-Amidosalicylsäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt braunroth,
" " p-Amidosalicylsäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt braunroth,
" " o-Amido-m-kresolcarbonsäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt braunroth,
" " Amidosulfosalicylsäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt braunroth,
" " Amidophtalsäure + Dioxybenzoësäure (1.3.5) färbt goldgelb.

Dieselben Töne werden mit Hülfe der Chrombeize beim Drucken erzielt.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch Patent Nr. 58271 geschützten Verfahren zur Darstellung von echten Azofarbstoffen für Druck- und Färbereizwecke, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung von:

m-Amidobenzoësäure,
o-Amidobenzoësäure,
p-Amidobenzoësäure,
o-Amidosalicylsäure,
($COOH:OH:NH_2 = 1.2.6$),
p-Amidosalicylsäure,
($COOH:OH:NH_2 = 1.2.4$),
o-Amido-m-kresolcarbonsäure,
($COOH:OH:CH_3:NH_2 = 1.2.4.6$),
Amidosulfosalicylsäure (aus sulfirter Salicylsäure durch Nitriren und Reduciren) und
Amidophtalsäure, anstatt auf die im Hauptpatente genannten Phenole hier auf die Dioxybenzoësäure, ($COOH:OH:OH = 1.3.5$) einwirken lässt.

Nr. 60777. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 57484 vom 31. März 1889.

Vom 29. December 1889.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 57484 die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure durch die Isomere δ-Naphtolsulfamidsulfosäure des Patentes Nr. 57856, so gewinnt man eine Reihe von Farbstoffen, welche wie die aus ζ-Säure dargestellten Farbstoffe in ihrem Molecul noch das in Form von Amid eingeführte Stickstoffatom enthalten und sich von den correspondirenden, aus der δ-Naphtoldisulfosäure dargestellten Farbstoffen durch erheblich röthere, bezw. blauere Farbentöne unterscheiden. Dieselben besitzen grosse Aehnlichkeit mit den Farbstoffen des Patentes Nr. 57484 und zeigen wie diese ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen Soda und gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die folgende Tabelle diene zur Charakterisirung der erhaltenen Farbstoffe, welche wiederum als solche der Serie A. bezeichnet werden sollen.

Serie A.

δ-Naphtolsulfamidsulfosäure combinirt mit	Färbung von Wolle aus saurem Bade 1 Proc.	Färbung der schwach ammoniakalischen Lösung	Anfangsfarbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure
Anilin	bräunliches Orange	schmutziges Orange	orangeroth
o-Toluidin	gelbliches Ponceau	orange	roth
p-Toluidin	gelbes Ponceau	orange	himbeerroth
m-Xylidin	blaues Ponceau	orange	fuchsinroth
ψ-Cumidin	blaues Ponceau	orangeroth	violettroth
α-Naphtylamin . .	bräunlichroth	bläulichroth	blau
β-Naphtylamin . .	bräunlichroth	orangeroth	violett
Naphthionsäure .	weinroth	blauroth	violettblau
Amidoazobenzol .	orseilleroth	violettroth	schwärzliches Rothviolett
Benzidin	blauschwarz	rubinroth	blau
Diamidostilben . .	blauschwarz	violettroth	blau

Zur Darstellung dieser Farbstoffe kann man sich der in den Beispielen des Patentes Nr. 57484 gegebenen Vorschriften bedienen, indem man einfach die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure, bezw. deren Salze durch die gleiche Menge der isomeren δ-Naphtolsulfamidsulfosäure, bezw. deren Salze ersetzt. Auch hier ist es nicht erforderlich, die letztere Säure zunächst rein darzustellen, man kann auch direct die Auflösung der δ-Naphtosultonsulfosäure des Patentes Nr. 57388 in Ammoniak verwenden oder letztere Säure bei Gegenwart von Ammoniak mit den Diazoverbindungen in Reaction bringen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass im Anspruch 1. des Patentes Nr. 57484 die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure durch die isomere δ-Naphtolsulfamidsulfosäure des Patentes Nr. 57856 ersetzt wird.
2. Verfahren zur Darstellung der im vorstehenden Anspruch bezeichneten Farbstoffe, darin bestehend, dass im Anspruch 2. des Patentes Nr. 57484 die ζ-Naphtol-αβ-disulfosäure durch die isomere δ-Naphtosultonsulfosäure des Patentes Nr. 57388 ersetzt wird.

Nr. 60921. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Trisazofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 57444 vom 20. April 1890.

Vom 13. Juni 1891.

Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 57444 das Dianisidin bezw. Tetrazodianisol durch Tolidin bezw. Tetrazoditolyl ersetzt, so entstehen blaue, substantive Farbstoffe, welche die wesentlichen Eigenschaften der im Hauptpatent beschriebenen Producte, insbesondere deren Lichtechtheit, theilen und sich von denselben nur durch eine etwas röthere Nuance unterscheiden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich völlig dem im Hauptpatent beschriebenen an. Die aus 8,7 kg Tolidin in bekannter Weise dargestellte Tetrazoverbindung wird zuerst mit 6 kg α-Naphtylamin unter den angegebenen Bedingungen combinirt.

Das Zwischenproduct wird wieder diazotirt und dann mit der 2 Mol. entsprechenden Menge einer der beiden im Hauptpatent genannten α-Naphtoldisulfosäuren zusammengebracht.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch Patent Nr. 57444 geschützten Verfahren, bestehend in dem Ersatz des Tetrazodianisolchlorids durch Tetrazoditolylchlorid.

Nr. 61053. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenoxylessigsäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 12. October 1890.

Die nach den Angaben der Patentschrift Nr. 55506 in Form ihrer Alkalisalze dargestellte Diamidodiphenoxylessigsäure besitzt die Eigenschaft, durch Diazotiren und Combiniren mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren substantive Disazofarbstoffe zu liefern, welche dem seither noch unbekannten Typus:

Nr. 60777. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 57484 vom 31. März 1889.

Vom 29. December 1889.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 57484 die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure durch die Isomere δ-Naphtolsulfamidsulfosäure des Patentes Nr. 57856, so gewinnt man eine Reihe von Farbstoffen, welche wie die aus ζ-Säure dargestellten Farbstoffe in ihrem Molecul noch das in Form von Amid eingeführte Stickstoffatom enthalten und sich von den correspondirenden, aus der δ-Naphtoldisulfosäure dargestellten Farbstoffen durch erheblich röthere, bezw. blauere Farbentöne unterscheiden. Dieselben besitzen grosse Aehnlichkeit mit den Farbstoffen des Patentes Nr. 57484 und zeigen wie diese ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen Soda und gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die folgende Tabelle diene zur Charakterisirung der erhaltenen Farbstoffe, welche wiederum als solche der Serie A. bezeichnet werden sollen.

Serie A.

δ-Naphtolsulfamidsulfosäure combinirt mit	Färbung von Wolle aus saurem Bade 1 Proc.	Färbung der schwach ammoniakalischen Lösung	Anfangsfarbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure
Anilin	bräunliches Orange	schmutziges Orange	orangeroth
o-Toluidin	gelbliches Ponceau	orange	roth
p-Toluidin	gelbes Ponceau	orange	himbeerroth
m-Xylidin	blaues Ponceau	orange	fuchsinroth
ψ-Cumidin	blaues Ponceau	orangeroth	violettroth
α-Naphtylamin . .	bräunlichroth	bläulichroth	blau
β-Naphtylamin . .	bräunlichroth	orangeroth	violett
Naphthionsäure .	weinroth	blauroth	violettblau
Amidoazobenzol .	orseilleroth	violettroth	schwärzliches Rothviolett
Benzidin	blauschwarz	rubinroth	blau
Diamidostilben . .	blauschwarz	violettroth	blau

Zur Darstellung dieser Farbstoffe kann man sich der in den Beispielen des Patentes Nr. 57484 gegebenen Vorschriften bedienen, indem man einfach die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure, bezw. deren Salze durch die gleiche Menge der isomeren δ-Naphtolsulfamidsulfosäure, bezw. deren Salze ersetzt. Auch hier ist es nicht erforderlich, die letztere Säure zunächst rein darzustellen, man kann auch direct die Auflösung der δ-Naphtosultonsulfosäure des Patentes Nr. 57388 in Ammoniak verwenden oder letztere Säure bei Gegenwart von Ammoniak mit den Diazoverbindungen in Reaction bringen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass im Anspruch 1. des Patentes Nr. 57484 die ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure durch die isomere δ-Naphtolsulfamidsulfosäure des Patentes Nr. 57856 ersetzt wird.
2. Verfahren zur Darstellung der im vorstehenden Anspruch bezeichneten Farbstoffe, darin bestehend, dass im Anspruch 2. des Patentes Nr. 57484 die ζ-Naphtol-αβ-disulfosäure durch die isomere δ-Naphtosultonsulfosäure des Patentes Nr. 57388 ersetzt wird.

Nr. 60921. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer Trisazofarbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 57444 vom 20. April 1890.

Vom 13. Juni 1891.

Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 57444 das Dianisidin bezw. Tetrazodianisol durch Tolidin bezw. Tetrazoditolyl ersetzt, so entstehen blaue, substantive Farbstoffe, welche die wesentlichen Eigenschaften der im Hauptpatent beschriebenen Producte, insbesondere deren Lichtechtheit, theilen und sich von denselben nur durch eine etwas röthere Nuance unterscheiden.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe schliesst sich völlig dem im Hauptpatent beschriebenen an. Die aus 8,7 kg Tolidin in bekannter Weise dargestellte Tetrazoverbindung wird zuerst mit 6 kg α-Naphtylamin unter den angegebenen Bedingungen combinirt.

Das Zwischenproduct wird wieder diazotirt und dann mit der 2 Mol. entsprechenden Menge einer der beiden im Hauptpatent genannten α-Naphtoldisulfosäuren zusammengebracht.

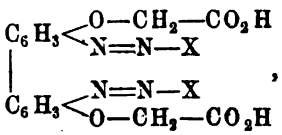
Patentanspruch: Neuerung in dem durch Patent Nr. 57444 geschützten Verfahren, bestehend in dem Ersatz des Tetrazodianisolchlorids durch Tetrazoditolylchlorid.

Nr. 61053. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenoxylessigsäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 12. October 1890.

Die nach den Angaben der Patentschrift Nr. 55506 in Form ihrer Alkalisalze dargestellte Diamidodiphenoxylessigsäure besitzt die Eigenschaft, durch Diazotiren und Combiniren mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren substantive Disazofarbstoffe zu liefern, welche dem seither noch unbekannten Typus:



entsprechen und somit in ihrer Zusammensetzung einerseit an Dianisidin-, andererseits an Diamidodiphensäurefarbstoffe erinnern.

Unter diesen Combinationen sind manche durch die Schönheit und Klarheit ihrer Ausfärbungen ausgezeichnet, und es können damit z. B. blaue Farbentöne von bisher nicht erreichter schöner grüner Nuance erzielt werden. Ausserdem besitzen die Färbungen zum Theil die merkwürdige Eigenschaft, unter Einwirkung von Kupfersalzen etc. nicht nur an Licht- und Waschechtheit erheblich zu gewinnen, sondern auch in ganz andersartige Farbentöne überzugehen, z. B. Blau in Grün, Roth in Blau.

Als besonders werthvoll haben sich bis jetzt die Combinationen mit folgenden Componenten erwiesen:

Diamidodiphenoxylessigsäure combinirt	Farbe	durch Kupfervitriol
1. mit 2 Mol. 1.5-Naphtolsulfosäure . . .	violettblau	grün
2. „ 2 „ 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure	grünblau	grün
3. „ 2 „ 1.8-Dioxynaphtalin	violettblau	missfarben
4. „ 2 „ 2.6-Dioxynaphtalin	blau	graugrün
5. „ 2 „ β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner)	bläuliches Roth	blau
6. „ 2 „ β-Naphtylamin	bläuliches Roth	blau
7. „ 1 „ Salicylsäure und 1 „ Chrysoïdin	gelbbraun	tief dunkelbraun

Die Darstellung dieser Farbstoffe vollzieht sich unter ganz ähnlichen Bedingungen wie diejenigen der Dianisidin- oder Diamidodiphensäurefarbstoffe.

Beispiel:

Darstellung des Farbstoffes aus Diamidodiphenoxylessigsäure und 1.8-Dioxynaphtalin.

17,8 kg Natronsalz der Diamidodiphenoxylessigsäure werden in 300 Liter Wasser unter Zusatz von 150 kg Eis und 30 Liter concentrirter Salzsäure von 1,19 spec. Gew. gelöst. Man diazotirt in üblicher Weise durch Eingiessen einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 20 Liter Wasser. Nach kurzem Stehen giesst man die erhaltene klare, gelbliche Lösung der Tetrazoverbindung in eine Suspension von 18 kg 1.8-Dioxynaphtalin, welche bereitet worden ist durch Auflösen desselben in 4000 Liter Wasser unter Zusatz von 10 Liter Natronlauge, 1000 kg Eis und 70 kg krystallisirtem Natriumacetat und darauf folgendes Versetzen mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction.

Nach 24stündigem Rühren bezw. nach vollendeter Farbstoffbildung macht man die Flüssigkeit mit Soda alkalisch, kocht auf, salzt aus, presst und trocknet.

Zur Darstellung der entsprechenden Farbstoffcombinationen mit den anderen Farbstoffcomponenten gelten die gleichen Combinationsbedingungen, wie bei der Vereinigung mit anderen Tetrazoverbindungen; es werden also die Combinationen mit Aminen und Amidosäuren in neutraler oder schwach essigsaurer, diejenigen mit Phenolen etc. in alkalischer Lösung vorgenommen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Diamidodiphenoxylessigsäure mit je 2 Mol. einer der folgenden Verbindungen:

1. 1.8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure,
2. 1.8-Dioxynaphtalin,
3. 2.6-Dioxynaphtalin,
4. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner)

combinirt.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Nr. 61202. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 16. April 1889.

Durch Combination gewisser substituirter m-Diamine und m-Amidophenole mit denjenigen Diazoverbindungen, welche durch Einwirkung von Diazonaphtalindisulfosäuren auf α-Naphtylamin und weitere Diazotirung entstehen, erhält man violettschwarz bis grünschwarz färbende Azokörper, welche den Farbstoffen des Patentes Nr. 39029 analog constituirt sind und namentlich in Bezug auf Walkechtheit hervorragen, auch zum Theil grosse Affinität zur Baumwolle besitzen.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel I.

Die Diazoverbindung von 34,7 kg α-naphtylamindisulfosaurem Natrium wird mit einer wässerigen Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin combinirt und der violettgefärbte Amidoazokörper unter Zusatz von 7 kg Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeführt. Diese combinirt in salzsaurer Lösung mit 1,64 kg Diäthyl-m-phenylendiamin. Die abgeschiedene Farbstoffsäure wird nach kurzem Stehen abfiltrirt. Der Farbstoff färbt ein sehr grünliches Schwarz, am besten in neutralem Bade.

Beispiel II.

Die wie im Beispiel I. gebildete Diazoazoverbindung combinirt man in wässeriger, alkalisch gehaltener Lösung mit 18,5 kg m-Oxydiphenylamin, Monophenyl-m-amidophenol. Der sofort entstehende

Farbstoff wird in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Er färbt in neutralem und saurem Bade auf Wolle ein Schwarz von röthlichem Stich und grosser Deckkraft. Er hat grosse Affinität zur Baumwolle.

Beispiel III.

Man lässt die nach Beispiel I. gebildete Diazoazoverbindung in eine alkoholische Lösung von 28,4 kg Di-p-tolyl-m-phenylendiamin einfliessen. Die gebildete Farbstoffsäure scheidet sich sofort als glänzender, krystallinischer Niederschlag aus und wird nach kurzer Zeit abfiltrirt. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem wie neutralem Bade echt blauschwarz und hat grosse Affinität zur Baumwolle, die er ohne vorherige Beizung dunkelblau färbt.

In analoger Weise entstehen die folgenden Combinationen, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Farbstoffen der Beispiele gleichen und in folgenden Tönen auf Wolle färben:

1. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Dimethyl-m-phenylendiamin färbt blauschwarz (grünlich).
2. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Diäthyl-m-phenylendiamin färbt blauschwarz.
3. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Dimetyl-m-toluylendiamin färbt grauschwarz.
4. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Diäthyl-m-toluylendiamin färbt grünschwarz.
5. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + m-Oxydiphenylamin färbt schwarzviolett.
6. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + m-Oxydiphenylamin färbt violettschwarz.
7. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin] + m-Oxydiphenylamin färbt violettschwarz.
8. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + m-Oxyphenyltolylamin färbt violettschwarz.
9. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + m-Oxyphenyltolylamin färbt violettschwarz.
10. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin] + m-Oxyphenyltolylamin färbt schwarzviolett.
11. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + Aethyloxydiphenylamin färbt braunschwarz.
12. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Aethyloxydiphenylamin färbt violettgrau.
13. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin] + Aethyl-m-oxydiphenylamin färbt blauschwarz.
14. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-phenylendiamin färbt schwarzblau.

15. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-phenylendiamin färbt schwarzblau.
16. [β-Naphtylamintrisulfosäure + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-phenylendiamin färbt schwarzblau.
17. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + Di-o-tolyl-m-phenylendiamin färbt grauschwarz.
18. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Di-o-tolyl-m-phenylendiamin färbt grauschwarz.
19. [β-Naphtylamintrisulfosäure + α-Naphtylamin] + Di-o-tolyl-m-phenylendiamin färbt violettschwarz.
20. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + Di-p-tolyl-m-phenylendiamin färbt blauschwarz.
21. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Di-p-tolyl-m-phenylendiamin färbt blauschwarz.
22. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin] + Di-p-tolyl-m-phenylendiamin färbt schwarzblau.
23. [β-Naphtylamintrisulfosäure + α-Naphtylamin] + Di-p-tolyl-m-phenylendiamin färbt grauschwarz.
24. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-toluylendiamin färbt schwarzblau.
25. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-toluylendiamin färbt schwarzblau.
26. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-toluylendiamin färbt schwarzblau.
27. [β-Naphtylamintrisulfosäure + α-Naphtylamin] + Diphenyl-m-toluylendiamin färbt blauschwarz.
28. [β-Naphtylamindisulfosäure γ + α-Naphtylamin] + Ditolyl-m-toluylendiamin färbt grauschwarz.
29. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) + α-Naphtylamin] + Ditolyl-m-toluylendiamin färbt blauschwarz.
30. [α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) + α-Naphtylamin] + Ditolyl-m-toluylendiamin färbt blauschwarz.
31. [β-Naphtylamintrisulfosäure + α-Naphtylamin] + Ditolyl-m-toluylendiamin färbt blauschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass:

1. dimethylirtes oder diäthylirtes m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346 entstehen;
2. m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, Aethyl-m-oxydiphenylamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf

die Diazoderivate der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und der α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27364 und Nr. 41957) entstehen;

3. Diphenyl-m-phenylendiamin und Di-o-tolyl-m-phenylendiamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) und β-Naphtylamintrisulfosäure (aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038) entstehen;
4. Di-p-tolyl-m-phenylendiamin, Diphenyltoluylendiamin, Di-p-tolyltoluylendiamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346 und Nr. 41957) und der β-Naphtylamintrisulfosäure (aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038) entstehen.

Nr. 61204. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 24. Januar 1891.

Aus Dehydrothiotoluidin und Schwefel entsteht nach A. Green Primulinbase (Berl. Ber. 22, 970). Je nach den angewendeten Verhältnissen entstehen jedoch zwei vollkommen verschiedene Verbindungen. Beim Erhitzen von 2 Mol. Dehydrothiotoluidin mit 1 Mol. Schwefel wird in überwiegender Menge ein Körper gewonnen, der in seinen Eigenschaften mit dem in Nitrobenzol leicht und in Alkohol schwer löslichen Product des Patentes Nr. 47102 von Dahl u. Co. übereinstimmt. Nimmt man dagegen auf 2 Mol. Dehydrothiotoluidin 2 Mol. Schwefel, so entsteht ein neuer Körper, der als Chrominbase bezeichnet wird und der in der Schmelze von 2 Mol. Paratoluidin mit 2 Mol. Schwefel nicht aufgefunden werden konnte. Derselbe unterscheidet sich von den in obigem Patent erwähnten Producten durch den bei 340° liegenden Schmelzpunkt, durch die beinahe vollständige Unlöslichkeit in Nitrobenzol und durch die schwierigere Sulfirbarkeit. Zudem ist in der Primulinbase — wie im Patent Nr. 51738 angegeben ist — die Hälfte, in der Chrominbase dagegen nur ein Viertel des vorhandenen Stickstoffes als primäre Amidogruppe nachweisbar.

Chrominbase.

Berechnet:	für $C_{28}H_{18}N_4S_3$:	Gefunden:
Gesammt-N	11,07 Proc.,	10,89 Proc.,
diazotirbarer N	2,77 „	I: 2,20 Proc.; II: 2,57 Proc.

Primulinbase:

Berechnet: für $C_{28}H_{22}N_4S_3$:		Gefunden:	
Gesammt-N	10,98 Proc.,	11,12	Proc.,
diazotirbarer N	5,49 „	5,75	„

Die Chrominbase und deren Alkylderivate lassen sich durch Sulfiren in werthvolle Farbstoffe überführen.

Beim Erhitzen der Primulinbase Dahl's mit Schwefel entstehen Körper, die über 360° schmelzen und eine technische Verwerthung wegen ihrer geringen Reactionsfähigkeit nicht gestatten.

Darstellung der Rohproducte.

100 Thle. Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191,5°) und 27 Thle. Schwefel werden etwa acht Stunden auf 220° erhitzt und die Temperatur dann allmälig auf 250° gesteigert. Nach etwa 20 Stunden ist die vorher zähflüssige Schmelze ganz hart geworden, die Schwefelwasserstoffentwickelung hört auf und die Reaction ist beendet. Die gepulverte Masse kann durch Auskochen mit Nitrobenzol von geringen Verunreinigungen befreit werden. Dies ist indessen für die weitere Verarbeitung nicht nöthig, da die Nebenproducte auch durch das Sulfiren entfernt werden.

Der Körper hat die oben beschriebenen Eigenschaften. Die Unlöslichkeit in Nitrobenzol wurde bereits hervorgehoben; in Alkohol, selbst bei längerem Kochen, nur spurenweise löslich, ertheilt er der Lösung eine blassgelbe Farbe und eine intensiv grünliche Fluorescenz, die auch bei stärkster Verdünnung bleibt. Schwefelsäure von 66° B. giebt eine braungelbe Lösung; beim Erhitzen bis 200° ist keine Veränderung zu constatiren, während bei 230 bis 250° Zersetzung eintritt.

Die Ueberführung in Alkylderivate geschieht durch Erhitzen der salzsauren oder bromwasserstoffsauren Salze mit den betreffenden Alkoholen oder durch Behandeln der Basen mit den entsprechenden Chlor- oder Bromalkylen. Alkylschwefelsaure Salze lassen sich nicht anwenden.

Zur Methylirung z. B. erhitzt man 1 Thl. Chrominbase mit 2 Thln. Methylalkohol und $^1/_4$ Thl. Salzsäure von 21° B. 10 Stunden auf 210 bis 220°, destillirt den überschüssigen Methylalkohol ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt, presst und trocknet.

Die alkylirten Derivate theilen mit der Chrominbase die grosse Indifferenz gegen Reagentien und Lösungsmittel.

Darstellung der Sulfosäuren.

Je nach der Menge der angewendeten rauchenden Schwefelsäure, der Temperatur und der Dauer der Operation entstehen aus der Chrominbase verschiedene Sulfosäuren. Das erste, auch in kochendem Wasser ganz unlösliche Einwirkungsproduct soll wegen der rötheren Nuance der daraus darstellbaren Azofarbstoffe als Chromin R bezeichnet

werden. Ein weiteres, gelbere Nuancen lieferndes Einwirkungsproduct, das Chromin G, ist in reinem Wasser völlig löslich, fällt aber durch geringe Mengen von Säuren oder Salzen sofort aus. Beide Säuren geben sehr viel gelbere bezw. grünere Nuancen als das Dahl'sche Primulin.

Zur Darstellung von Chromin R verfährt man folgendermaassen: 1 Thl. Chrominbase (Schmelzpunkt 340°) wird in 3 Thln. Schwefelsäuremonohydrat eingerührt, die Mischung etwa drei Stunden auf 90 bis 100°, bis alles gelöst ist, erwärmt, und die Lösung auf 40 bis 60° abgekühlt. Man lässt dann langsam und unter stetem Umrühren 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt einfliessen und sulfurirt ungefähr zwei Stunden bei 90 bis 95°, bis eine mit Wasser gefällte und gut ausgewaschene Probe sich in verdünnter Sodalösung beim Kochen leicht löst. Dabei ist ein Sodaüberschuss, worin das Salz schwer löslich ist, zu vermeiden. Man scheidet die freie Sulfosäure durch Eingiessen in Wasser ab, löst sie nach dem Abfiltriren und Auswaschen in etwa 30 Thln. Wasser und 0,4 Thln. Natronlauge von 40° B. und dampft die filtrirte Farbstofflösung zur Trockne ein. Die Lösung lässt sich zwar leicht und vollkommen aussalzen; der Niederschlag ist aber gallertartig und nicht filtrirbar und lässt sich noch weniger pressen.

Das Chromin G wird folgendermaassen erhalten:

1 Thl. Chrominbase wird bei höchstens 30° in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Mischung zunächst zwei Stunden auf 60 bis 80° und dann etwa fünf Viertel Stunden auf 90 bis 100° erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn die durch Wasser abgeschiedene und nach dem Filtriren gut gewaschene Sulfosäure sich in heissem, destillirtem Wasser vollständig löst. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie oben beschrieben, nur wird zweckmässig die freie Sulfosäure mit verdünnter Kochsalzlösung statt mit reinem Wasser gewaschen.

Beide Natronsalze sind bräunlichgelbe bezw. braune Pulver, welche sich mit Wasser harzig zusammenziehen, aber doch beim Erwärmen sich reichlich und leicht lösen. Die Lösungen sind von dunkelgelber Farbe und fluoresciren mit zunehmender Verdünnung bräunlich- bis grünlichviolett. Beide Farbstoffe gehen im schwach alkalischen Kochsalzbade leicht auf die Baumwolle an, doch muss die Flotte concentrirt gehalten werden.

Beim Sulfiren der Primulinbase Dahl's unter denselben Bedingungen werden nur wasserlösliche Sulfosäuren erhalten, welche kaum noch Farbkraft besitzen und Baumwolle in ganz matten Tönen anfärben.

Die Sulfosäuren der methylirten und äthylirten Chrominbasen werden nach dem für das Chromin R angegebenen Verfahren dargestellt. Sie färben besonders Baumwolle und Seide in schönen, gelben Tönen an, und auch verdünnte Farbbäder werden fast ganz ausgezogen.

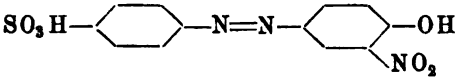
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Behandeln der Chrominbase — des Einwirkungsproductes von 2 Mol. Schwefel auf 2 Mol. Dehydrothiotoluidin —, sowie deren Methyl- und Aethylderivate mit rauchender Schwefelsäure.

Nr. 61571. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Nitrooxyazoverbindungen und Ueberführung derselben in Nitroamidoazoverbindungen.

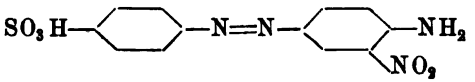
Dr. Ernst Täuber in Berlin.

Vom 3. Februar 1891.

Diejenigen p-Oxyazosulfosäuren, welche in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe nitrirt sind, lassen sich durch Einwirkung von Ammoniak in die entsprechenden nitrirten Amidoazosulfosäuren umwandeln, indem die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe substituirt wird. Es wird z. B. die m-Nitro-p-oxyazobenzol-p-sulfosäure der Formel:



durch Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak glatt in die Nitroamidoazosulfosäure



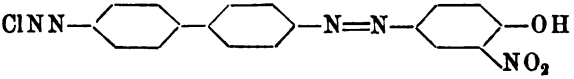
übergeführt.

Diese Darstellungsmethode für Amidoazoverbindungen ist neu, ebenso wie die dabei gewonnenen Verbindungen selbst. Dieselben sind zum Theil schon an und für sich brauchbare Farbstoffe, besonders werthvoll aber sind sie erst als Ausgangsmaterialien für andere, namentlich Disazofarbstoffe, unter denen sich viele von hervorragenden tinctoriellen Eigenschaften befinden.

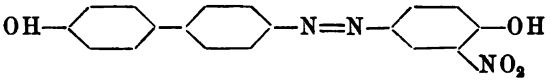
Was nun die als Zwischenproducte dienenden m-Nitro-p-oxyazoverbindungen anlangt, so sind auch diese noch wenig bekannt. P. Griess beschreibt allerdings schon im Jahre 1878 (Ber. **11**, 2195) die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf o-Nitrophenol; sodann findet sich noch eine Angabe von Nölting (Ber. **20**, 2997) über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf o-Nitrophenol. Weitere Veröffentlichungen über diesen Gegenstand sind in der chemischen Literatur nicht vorhanden; auch hat in die reiche Patentliteratur über Azofarbstoffe das o-Nitrophenol keine Aufnahme gefunden. Der Grund hierfür mag einerseits in dem hohen Preise des o-Nitrophenols, andererseits aber auch in dem Umstande liegen, dass o-Nitrophenol mit vielen Diazoverbindungen nur sehr träge reagirt, und dass daher die betreffenden Nitrooxyazoverbindungen zum Theil nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden können.

Unter den Diazoverbindungen nimmt das aus Benzidin erhältliche

Tetrazodiphenyl dem o-Nitrophenol gegenüber eine Sonderstellung ein. Lässt man gleiche Molecüle Tetrazodiphenyl und o-Nitrophenol in Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, so entsteht langsam, aber glatt, innerhalb einiger Stunden das noch eine freie Diazogruppe enthaltende Zwischenproduct als olivbraune Masse, die durch Ansäuern in das gelbe Azodiazochlorid



verwandelt wird Das letztere geht durch Kochen mit Wasser in die aus Sprit in hellgelben Nädelchen krystallisirende Oxyazoverbindung



vom Schmelzpunkt 200° über und reagirt mit verschiedenen Aminen, Amidosulfosäuren, Phenolen u. s. w. unter Bildung substantiver Baumwollfarbstoffe. Mit einem zweiten Molecul o-Nitrophenol reagirt es jedoch nur langsam unter Bildung einer unbeständigen Verbindung, die ihrem Verhalten nach (Verknistern der trockenen Substanz bei ca. 100°, stürmische Zersetzung beim Uebergiessen derselben mit starkem Ammoniak) eine Diazooxyverbindung (analog den Diazoamidoverbindungen) sein dürfte.

Nur der Beständigkeit des Tetrazodiphenyls ist es zu verdanken, dass das Zwischenproduct mit 1 Mol. o-Nitrophenol ganz glatt erhalten wird, denn schon das homologe Tetrazoditolyl erleidet eine beträchtliche Zersetzung, bevor es vollständig in Reaction getreten ist.

Für die Darstellung der anderen hier in Betracht kommenden Nitrooxyazoverbindungen ist eine Methode aufgefunden worden, die an Bequemlichkeit und Billigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Die aus verschiedenen Amidosulfosäuren und Phenol erhältlichen Oxyazosulfosäuren nämlich liefern bei der Nitrirung, am besten in concentrirter Schwefelsäure mit Kalisalpeter, in quantitativer Ausbeute dieselben Nitrooxyazosulfosäuren, welche mittelst o-Nitrophenols erhalten werden. Der Nachweis hierfür wurde durch Spaltung der betreffenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung geführt. Ueberall wurden die verwendeten Amidosulfosäuren zurückerhalten und durch Krystallform, Löslichkeit, Verhalten gegen salpetrige Säure identificirt. Mit besonderer Sorgfalt wurde der Beweis beim Metanilsäurefarbstoff durchgeführt, weil hier die Parastelle des sulfonirten Kernes unbesetzt ist. Da Nölting gezeigt hat (Ber. 20, 2997), dass p-Oxyazobenzol bei der Nitrirung p-Nitro-p-oxyazobenzol liefert, so war hier die Wahrscheinlichkeit des Eintritts der Nitrogruppe in den sulfonirten Kern besonders gross; allein auch hier findet die Substitution einzig und allein im hydroxylirten Kern statt. Der Beweis wurde hier nicht nur durch spaltende Reduction, sondern auch durch sorgfältige Vergleichung

des Farbstoffes mit dem mittelst o-Nitrophenol erhaltenen geführt. Gerade der sehr krystallisationsfähige Metanilsäurefarbstoff besitzt im Gegensatz zu den meisten anderen einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt, durch den die Identität völlig ausser Zweifel gesetzt wurde.

1. Darstellung der m-Nitro-p-oxyazobenzol-p-sulfosäure.

Aus Sulfanilsäure und Phenol wird in bekannter Weise Oxyazobenzolsulfosäure dargestellt. 25,6 kg derselben werden in ca. 150 kg Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst und in die Lösung unter gutem Rühren 10,1 kg Kalisalpeter bei 10 bis 20° C. eingetragen. Nachdem man noch weitere zwei Stunden gerührt hat, giesst man das Reactionsgemisch in etwa 600 Liter Wasser. Die Nitrooxyazoverbindung scheidet sich als gelbe, flockige, mikrokrystallinische Masse ab. Sie wird filtrirt, scharf abgepresst und kann dann direct weiter verarbeitet werden.

2. Darstellung der m-Nitro-p-amidoazobenzol-p-sulfosäure.

Die entweder auf die soeben beschriebene Weise oder mittelst o-Nitrophenols dargestellte Nitrooxyazosulfosäure wird mit der dreifachen Gewichtsmenge 25 procentigen Ammoniaks im Autoclaven 16 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten enthalten die Druckgefässe das Ammonsalz der Nitroamidoazobenzolsulfosäure als dunkelbraunen Krystallbrei. Man befreit ihn durch Absaugen von den Mutterlaugen und verwandelt ihn durch Digeriren mit verdünnter Säure in der Wärme in die freie Sulfosäure.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man statt 25 procentigen Ammoniaks auch stärkeres oder schwächeres, ferner dass man sowohl wässeriges wie auch alkoholisches Ammoniak anwenden kann, und dass auch die Temperatur in beschränkten Grenzen variirt werden kann. Die Darstellung aller übrigen hier in Betracht kommenden Verbindungen geschieht genau in der in den Beispielen 1. und 2. beschriebenen Weise.

Tabellarische Beschreibung der Eigenschaften der gewonnenen Nitrooxy- und Nitroamidoazosulfosäuren.

a) Nitrooxysulfosäure.	b) Nitroamidosulfosäure.
1. Aus Sulfanilsäure.	
Goldgelbe, flache Nädelchen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich; färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr von 265° an dunkler, ohne bei 300° zu schmelzen. Giebt bei der Reduction mit Zinnchlorür Sulfanilsäure. (Aus o-Nitrophenol schon von Griess dargestellt.)	Dunkelrothbraunes, krystallinisches Pulver, in heissem Wasser mit gelber Farbe löslich. Ammonsalz: röthlich goldgelbe, glänzende, feine Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, beim Erhitzen bis 300° äusserlich fast unverändert bleibend. (Neu.)

a) Nitrooxysulfosäure.	b) Nitroamidosulfosäure.
2. Aus Metanilsäure.	
Lange, goldgelbe Nadeln aus Wasser. Krystallisirt am besten aus säurehaltigem Wasser. In Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 236°. Liefert bei der Reduction Metanilsäure. (Neu.)	Dunkelviolettes Pulver, Ammonsalz: bräunlichgelbe, bronzeglänzende, flache Prismen, die bei 100° rasch verwittern; bei 290° beginnt das Salz sich zu zersetzen. (Neu.)
3. Aus Anilindisulfosäure.	
Zerfliessliche, gelbe Masse, auch in Alkohol leicht löslich. (Neu.)	Dunkelbraunes, leicht lösliches Pulver. (Neu.)
4. Aus o-Toluidinsulfosäure 1, 2, 4.	
Undeutliche, zu Flocken vereinigte gelbe Kryställchen. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Färbt sich von 290° an dunkel, ohne bis 300° zu schmelzen. Regenerirt bei der Reduction die o-Toluidinsulfosäure 1, 2, 4. (Neu.)	Rostgelbes Pulver. Ammonsalz: bräunlichgelbe, metallglänzende, flache Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind; beginnt bei 280° sich zu zersetzen. (Neu.)
5. Aus p-Toluidinsulfosäure 1, 4, 3.	
Ziegelrothe, mikroskopische Nadeln, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich, lässt sich am besten aus verdünnter Säure umkrystallisiren. Schmilzt bei 185° unter Gasentwickelung, nachdem es schon 40° vorher gesintert ist. (Neu.)	Dunkelbraunes Pulver, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Ammonsalz: bräunlich glänzende Nadeln. (Neu.)
6. Aus p-Toluidinsulfosäure 1, 4, 2.	
Schwefelgelbe, glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Von 200° an färbt sich die Verbindung dunkler und sintert über 290° zu einer theerigen Masse zusammen. (Neu.)	Dunkelgrauviolettes krystallinisches Pulver. Ammonsalz: bräunliche, flache Prismen. (Neu.)
7. Aus Xylidinsulfosäure.	
Gelbe, metallglänzende Blättchen, leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem löslich. Lösung gelatinirt leicht. Färbt sich von 150° an röthlich, erweicht von 170° an und schmilzt bei 185° unter Zersetzung. (Neu.)	Dunkelbraunes krystallinisches Pulver. Ammonsalz: bräunlichgelbe, glänzende Nädelchen. (Neu.)

a) Nitrooxysulfosäure.	b) Nitroamidosulfosäure.
8. Aus Benzidin-o-disulfosäure. Bräunlichschwarzes, mikrokrystallinisches Pulver, mit gelber Farbe in Wasser löslich, sehr schwer in der Kälte. (Neu.)	
9. Aus Amidoazobenzolsulfosäure. Grünliche, graugelbe, mikrokrystallinische Masse, in Wasser selbst in der Hitze sehr schwer löslich, etwas leichter in Alkohol. Am besten löslich in circa 50 procentigem Sprit, und daraus krystallisirend. (Neu.)	Fast schwarzes Pulver. Ammonsalz: gelbbraune, glänzende, feine Kryställchen. (Neu.)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von nitrirten Oxyazoverbindungen, darin bestehend, dass man die durch Combination der nachstehend genannten Diazosulfosäuren mit Phenol erhältlichen Oxyazosulfosäuren nitrirt, sei es mit Salpetersäure allein, oder mit salpetriger Säure und Salpetersäure, oder mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, oder endlich in concentrirter Schwefelsäure mit Salpeter.

   Diazosulfosäuren aus:

   1. Sulfanilsäure,
   2. Metanilsäure,
   3. Anilindisulfosäure,
   4. o-Toluidinsulfosäure 1, 2, 4 (CH_3 in 1, NH_2 in 2),
   5. p-Toluidinsulfosäure 1, 4, 3,
   6. p-Toluidinsulfosäure 1, 4, 2,
   7. Xylidinsulfosäure,
   8. Benzidin-o-disulfosäure,
   9. Amidoazobenzolsulfosäure.

2. Umwandlung der nach Anspruch 1. erhaltenen Nitrooxyazoverbindungen in Nitroamidoazoverbindungen durch Erhitzen der ersteren mit Ammoniak auf Temperaturen über 140°.

Nr. 61 692. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen, violetten bis blauen Farbstoffen aus Diazosafraninen.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 20. März 1891.

Azofarbstoffe, welche sich mit Hülfe von diazotirten Safraninen darstellen lassen, haben bis heute nur wenig Beachtung und keine Verwendung gefunden. Der Leipziger Anilinfabrik unter der Firma Beyer u. Kegel wurde durch das Patent Nr. 38310 vom 23. September 1885 die Darstellung von Farbstoffen aus gewissen Diazo-

safraninen und Naphtolsulfosäuren geschützt, jedoch haben sich die darin erwähnten sauren Farbstoffe ihrer schlechten Färbeeigenschaften wegen als nicht sehr werthvoll erwiesen und das Patent wurde nach kurzem Bestehen wieder fallen gelassen. Combinationsproducte von Diazosafraninen mit unsulfurirten Naphtolen sind in das Patent gar nicht aufgenommen worden und haben als unlösliche Niederschläge in der Literatur nur kurze Erwähnung gefunden.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese unlöslichen Naphtolazokörper, welche bei der Einwirkung gewisser Diazosafranine auf Naphtole entstehen, einen stark basischen Charakter besitzen und sich durch Säuren in wasserlösliche Farbstoffsalze überführen lassen. Die so erhaltenen neuen Farbstoffe sind ganz besonders hervorragend dadurch, dass sie auf Baumwolle nicht nur mit Hülfe einer Tanninbrechweinsteinbeize, sondern auch auf die unpräparirte Faser in violetten bis blauen indigoähnlichen Nuancen mit den sattesten Tönen auffärben, und dass ihre Baumwollfärbungen eine ausserordentliche, die der meisten basischen Anilinfarbstoffe weit übertreffende Licht- und Waschechtheit aufweisen. Auch auf andere vegetabilische Fasern, sowie auf Seide sind diese Safraninazofarbstoffe mit Vortheil verwendbar. Von den verschiedenen salzartigen Verbindungen der Safraninazonaphtole wurden die salzsauren und essigsauren Salze am geeignetsten gefunden und lassen sich auch deren schwefelsaure, salpetersaure, oxalsaure und weinsaure Salze als wasserlösliche Farbstoffe verwenden.

Die Darstellung der Farbstoffe ist aus folgenden Beispielen ersichtlich:

Beispiel I.

7 kg Safranin T (durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. Toluylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin erhalten) werden in eiskalter, ca. 1 proc. Lösung durch Zugabe von 20 Liter einer 10 proc. Natriumnitritlösung und 23 kg Salzsäure von 1,15 spec. Gew. in bekannter Weise diazotirt. Man lässt die Lösung dann unter Rühren einfliessen in eine eiskalte Auflösung von 3 kg β-Naphtol in 160 Liter Wasser und 23 kg Natronlauge von 40° B.

Der entstandene schwärzlich-violette Niederschlag des Safranin-azo-β-naphtols wird nach mehrstündigem Rühren abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, in etwa 400 Liter Wasser suspendirt und die Mischung bei gelinder Wärme (30 bis 40° C.) mit etwa 45 kg bezw. so viel Salzsäure von 1,15 spec. Gew. versetzt, bis die anfangs entstandene violette Lösung wieder vollständig gefällt ist. Man lässt erkalten, filtrirt, presst und trocknet bei ca. 30° C.

Der erhaltene Farbstoff bildet in trockener Form ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver. Er löst sich in Wasser mit violetter Farbe; auf Zusatz von starker Salzsäure entsteht ein blauvioletter Niederschlag. Alkalien fällen die Base als braunviolettes Pulver. In Alkohol

ist es löslich, unlöslich in Aether etc. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schmutzig gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Blaugrün und Blau in Violett übergeht.

Da die Salze der Safraninazonaphtole beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von Säure Zersetzung erleiden, ist es vortheilhafter, dieselben nicht zu trocknen, sondern in Form von Pasten zu verwenden.

Man versetzt zu diesem Zweck die gewaschene, mit wenig Wasser angerührte Farbbase nach und nach mit der zur Salzbildung nöthigen Menge Säure, welche man durch Prüfung der Paste auf Löslichkeit in Wasser ermittelt. Es sind hierzu z. B. für das Chlorhydrat das nach obigen Angaben aus 7 kg Safranin T erhaltenen Safraninazo-β-naphtol etwa 2,2 kg Salzsäure von 33 Proc. HCl-Gehalt erforderlich.

Mit den anderen oben genannten Säuren werden die Salze in entsprechender Weise in Pastenform dargestellt.

Beispiel II.

6,6 kg Phenosafranin werden auf die im Beispiel I. angegebene Weise diazotirt und mit 3 kg β-Naphtol combinirt. Die weitere Verarbeitung erfolgt genau in derselben Weise, wie Beispiel I. vorschreibt.

Der trockene Farbstoff (Chlorhydrat) bildet ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löst; durch starke Salzsäure wird aus der wässerigen Lösung das Chlorhydrat als violetter Niederschlag gefällt, Alkalien erzeugen einen blauschwarzen Niederschlag. Seine Färbungen auf Baumwolle zeigen bedeutend röthere Nuancen als diejenigen des aus Safranin T hergestellten Farbstoffes.

Beispiel III.

7,7 kg Safranin AS (durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Amidodimethylanilin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin erhalten) werden, wie in Beispiel I. angegeben, diazotirt und mit 3 kg β-Naphtol combinirt. Die Umwandlung in ein wasserlösliches Salz geschieht auf gleiche Weise wie in Beispiel I.

Der erhaltene Farbstoff ist in seinen Eigenschaften den in Beispiel I. und II. beschriebenen ähnlich, er unterscheidet sich von denselben dadurch, dass er ungebeizte und tannirte Baumwolle rein blau färbt.

Bei Anwendung von α-Naphtol an Stelle von β-Naphtol in obigen drei Beispielen verfährt man ebenso wie dort beschrieben. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe zeigen etwas geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, im übrigen jedoch ähnliche Eigenschaften, wie die Salze der Safraninazo-β-naphtole.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Farbstoffen von besonderer Alkalibeständigkeit und Lichtechtheit, darin bestehend, dass man die wasserunlöslichen Farbstoffbasen, welche durch Combination der Diazoverbindungen aus Phenosafranin,

oder Safranin T (aus Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin) oder Safranin AS (aus Amidodimethylanilin, o-Toluidin und p-Toluidin) mit α- oder β-Naphtol entstehen, durch Behandeln mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Essigsäure und Oxalsäure, in wasserlösliche Salze überführt.

Nr. 61707. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer, secundärer Disazofarbstoffe aus 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 8. October 1889.

Durch Einwirkung der Diazoverbindungen jener Amidoazokörper, deren einfachsten Repräsentanten aus diazotirter Sulfanilsäure bezw. p-Toluidinsulfosäure + α-Naphtylamin durch Combination mit Naphtolsulfosäuren, die unter den Namen „Echtviolett röthlich und bläulich" bekannten Farbstoffe liefern, auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure), welche aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien entsteht, erhält man äusserst werthvolle, blauviolette, rein blaue und grünblaue bis blauschwarze Disazofarbstoffe, welche sich, gegenüber den mit Dioxynaphtalinen, Naphtolsulfosäuren und den anderen bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren hergestellten Farbstoffen der Patente Nr. 39029, 40977 und 50907 durch ihre bedeutend blaueren bezw. grüneren, zum Theil prachtvoll indigoblauen Nuancen auszeichnen.

Auch lässt sich noch ein weiterer Effect durch Verwendung dieser Dioxynaphtalinmonosulfosäure S erreichen. Da sich in derselben nämlich die Hydroxylgruppen in der Peristellung zu einander befinden, haben die mit ihrer Hülfe hergestellten Farbstoffe den Charakter von beizenfärbenden Farbstoffen, während eine solche beizenfärbende Eigenschaft den Farbstoffen der oben citirten Patente nicht zukommt.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Disazofarbstoffe besteht im Allgemeinen darin, dass man die Diazoverbindungen der Amidoazokörper in eine mit Soda alkalisch gehaltene oder essigsaure Lösung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure einfliessen lässt.

Beispiel:

Farbstoff aus α-Diazonaphtalinazobenzoldisulfosäure und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

25,5 kg p-Amidobenzoldisulfosäure in Lösung werden auf bekannte Weise mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt und die Lösung der Diazoverbindung mit der salzsauren Lösung von 15 kg α-Naphtylamin vereinigt. Der Amidoazokörper ist nach kurzem Stehen gebildet. Zur

Weiterdiazotirung lässt man eine Lösung von 8 kg Natriumnitrit in 40 Liter Wasser zufliessen und mehrere Stunden stehen. Der Diazoazokörper scheidet sich dabei in glänzenden Kryställchen ab. Derselbe wird abfiltrirt und in eine, essigsaures Natron enthaltende, eiskalte Lösung von 28 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron (S) eingetragen. Die Bildung des Farbstoffes geht sofort vor sich und wird durch gelindes Erwärmen auf 50° vollendet.

Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade sehr schön blauschwarz.

An Stelle der p-Amidobenzoldisulfosäure im vorstehenden Beispiel können auch Sulfanilsäure, Toluidinmono- und -disulfosäuren, sowie die Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins verwendet werden.

Man gelangt dann zu folgenden Resultaten:

Sulfanilsäure + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = dunkelviolettblau,

Disulfanilsäure + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = dunkelblau,

Toluidinmonosulfosäure + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = dunkelblau,

Toluidindisulfosäure + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = blauschwarz,

α-Naphtylamindisulfosäure III (Patentschrift Nr. 41957) + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = blauschwarz,

β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner) + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = blauschwarz,

β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (Patentschrift Nr. 29084) + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = blauschwarz,

β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = grünstichiges Blauschwarz,

β-Naphtylamindisulfosäure R + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = violett-blauschwarz,

β-Naphtylamindisulfosäure G + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S = grünschwarz.

Chromgebeizte Wolle wird im Allgemeinen in etwas grüneren Tönen angefärbt, so dass man auf diese Weise grünschwarze Töne zu erreichen vermag.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis blauschwarzer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die aus den Diazoverbindungen folgender Amidosulfosäuren: Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure, Toluidindisulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure III (Patent Nr. 41957), β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Patent Nr. 20760),

β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner), β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (Patent Nr. 29084), β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure G mit α-Naphtylamin entstehenden Amidoazokörper weiter diazotirt und die so erhaltenen Diazoderivate mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure) combinirt.

Nr. 61742. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus Thioxylidinsulfosäure.

Dahl u. Co. in Barmen.

Zusatz zum Patente Nr. 57095 vom 10. Januar 1889.

Vom 22. März 1889.

An Stelle der im Patent Nr. 57095 zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendeten Thio-p-toluidinsulfosäuren lassen sich auch diejenigen Sulfosäuren verwenden, welche man erhält, wenn man das aus 2 Atomen Schwefel und 1 Mol. m-Xylidin bei 250° erhaltene Schmelzproduct mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt.

Ein gelber Farbstoff entsteht, wenn das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Thioxylidinsulfosäure mit 1 Mol. Salicylsäure combinirt wird. Ein rother Farbstoff entsteht aus dem eben genannten Zwischenproduct durch Combination mit Naphthionsäure.

Beispiel I.

18,4 kg Benzidin werden tetrazotirt und zu einer Lösung von so viel thioxylidinsulfosaurem Natron, als 7 kg Nitrit entspricht, und 40 kg essigsaurem Natron gegeben. Wenn nach einiger Zeit kein freies Tetrazodiphenyl mehr nachweisbar ist, lässt man das Zwischenproduct in eine Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in 50 kg Soda einfliessen. Nach 24 stündigem Stehen erwärmt man auf 70 bis 80° und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Beispiel II.

In das nach Beispiel I. erhaltene Zwischenproduct lässt man eine kalte Lösung von 24,5 kg naphthionsaurem Natrium einfliessen. Der Ansatz bleibt ca. acht Tage stehen, wird hierauf mit Soda neutralisirt und der rothe Farbstoff mit Salz gefällt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gemischter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Thioxylidinsulfosäure (erhalten durch Sulfuriren des Reactionsproductes aus 2 Atomen Schwefel und 1 Mol. m-Xylidin bei 250° C.) auf 1 Mol. Naphthionsäure oder 1 Mol. Salicylsäure einwirken lässt.

Nr. 61826. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenziehender Diazofarbstoffe aus Diamidosulfobenzid und ätherificirten Oxyderivaten desselben.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 13. Juni 1891.

Obwohl in der Textilbranche das dringende Bedürfniss und das Bestreben vorhanden ist, das unsichere Arbeiten mit Farbhölzern und Extracten, Gelbholz, Kreuzbeer, Flavin u. s. w. durch Verwendung ähnlich färbender künstlicher Farbstoffe, welche in, an Nuance und Farbstoffgehalt ungleich regelmässigeren Typen geliefert werden, möglichst einzuschränken, konnte es bisher dennoch keinem dieser Ersatzproducte trotz der ihnen innewohnenden, bedeutend grösseren Lichtechtheit gelingen, sich auch nur einigermaassen Geltung zu verschaffen.

Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Walk- und Seifenechtheit dieser, meistens der Gruppe der Azofarbstoffe zugehörigen Körper nicht genügend gross ist; der einzige Farbstoff, welcher als bester der vorhandenen Ersatzproducte in Betracht kommt, ist das Alizaringelb GG, welches nach dem Verfahren des Patentes Nr. 44170 hergestellt und wie die natürlichen gelben Pigmente mit Chrombeize fixirt wird. (Nietzki, Färberzeitung 1889, S. 25 u. ff.).

Dieser Farbstoff ist den Pflanzenfarbstoffen sowohl an Schönheit als auch an Lichtechtheit überlegen, dagegen „blutet“ er, wie der technische Ausdruck lautet, wenn er mit ungefärbter Wolle verarbeitet ist, beim Liegen in Wasser „in das Weisse“ und „färbt“ auch mitgewalkte weisse Wolle und auch Baumwolle „sehr stark an“.

In der Baumwollfärberei und in der Kattundruckerei vermochte dieser Farbstoff ebensowenig durchzudringen, da er bedeutend weniger seifecht ist, als die natürlichen gelben Pigmente.

Es hat sich nun gezeigt, dass bei Einwirkung von diazotirtem Diamidosulfobenzid (Beilstein, 2. Aufl., 2, 525), seiner Homologen, sowie seiner Oxy- und ätherificirten Oxyderivate (Annaheim, Ann. 172) auf Oxycarbonsäuren Farbstoffe entstehen, deren Chromfärbungen sich vor denjenigen der Farbstoffe des Patentes Nr. 44170 durch eine bedeutend höhere Walk- und Seifechtheit bei einzelnen Farben dieser Reihe, z. B. beim Farbstoff aus diazotirtem Diamidosulfobenzid mit Salicylsäure oder beim Farbstoff aus diazotirtem Diamidodiäthoxysulfobenzid mit Salicylsäure, ist eine absolute.

Zur Herstellung dieser Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

12,4 Thle. Diamidosulfobenzid werden unter Zusatz von 12 Thln. Salzsäure (30 Proc.) in so viel Wasser gelöst, dass etwa eine 10proc. Lösung entsteht und behufs Diazotirung mit weiteren 12 Thln. Salzsäure und bei 10° C. mit einer Lösung von 6,9 Thln. Nitrit in circa

35 Thln. Wasser versetzt. Die entstandene Tetrazoverbindung scheidet sich aus nicht zu verdünnten Lösungen amorph und mit schmutzig gelber Farbe ab. Die so erhaltene Tetrazoverbindung lässt man bei 0° in eine etwa 10 proc. Lösung von 16 Thln. o-Kresotinsäure und 33 Thln. calcinirter Soda einfliessen; die Combination tritt sofort ein und ist nach 12 Stunden sicher beendigt.

Der entstandene Farbstoff scheidet sich noch während der Operation zum grössten Theil aus. Nachdem die Kuppelung beendigt ist, säuert man mit Salzsäure stark an und filtrirt den Farbstoff ab. Derselbe wird wegen seiner Schwerlöslichkeit am besten nach dem Auswaschen zur Paste eingeführt und als solche zum Färben oder Drucken angewendet.

An Stelle von o-Kresotinsäure kann man auch m-Kresotinsäure und Salicylsäure, weniger gut p-Kresotinsäure oder Oxynaphtoësäuren setzen.

An Stelle des Diamidodiphenylsulfons (Diamidosulfobenzid) kann man auch das entsprechende Diamido-di-p-tolylsulfon oder Diamido-di-o-tolylsulfon und mit gutem Erfolge auch die Oxy-, Methoxy- und Aethoxyderivate des Diamidodiphenylsulfons verwenden.

Die Eigenschaften und das Verhalten der beanspruchten Farbstoffe sind nachstehend übersichtlich zusammengestellt:

Farbstoff aus:	Farbe der 10 proc. Paste	Verhalten derselben gegen heisses Wasser	Nach Zusatz von verdünnter Natronlauge	Die Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von conc. Salzsäure	Reaction mit conc. Schwefelsäure	Chromfärbung
Diamidosulfobenzid und Salicylsäure	Ockergelb	unlöslich	gelbrothe Lösung	gelbrothe flockige Fällung	gelbroth	grünlichgelb
Diamidodiäthoxysulfobenzid und Salicylsäure	Dunkelbraun	unlöslich	dunkelbraune Lösung	braune Fällung	braun	grünlichgelb
Diamidodimethoxysulfobenzid und Salicylsäure	braun	unlöslich	dunkelbraune Lösung	braune, volumin. Fällung	braunroth	grünlichgelb
Diamidosulfobenzid und o-Kresotinsäure	Ockergelb	unlöslich	rothgelbe Lösung	rothgelbe flockige Fällung	roth	grüngelb
Diamidosulfobenzid und m-Kresotinsäure	Isabellgelb	unlöslich	rothbraune Lösung	rothbraune Fällung	rothgelb	rothgelb mit Grünstich
Diamidosulfobenzid und α-Oxynaphtoësäure	Braunroth	unlöslich	fuchsinrothe Lösung	braune flockige Fällung	violett	braunroth
Diamidosulfobenzid u. β-Oxynaphtoësäure, Schmelzpunkt 216°	Zinnoberroth	unlöslich	braunrothe Lösung	rother Niederschlag	kirschroth	helles Röthlichbraun

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung beizenziehender gelber walk-, seif- und lichtechter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung aus Diamidosulfobenzid, Diamidodiäthoxysulfobenzid, Diamidodimethoxysulfobenzid mit Salicylsäure, aus Diamidosulfobenzid mit β-Kresotinsäure, aus Diamidosulfobenzid mit m-Kresotinsäure, aus Diamidosulfobenzid mit α-Oxynaphtoësäure, aus Diamidosulfobenzid mit β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° C. combinirt.

Nr. 61947. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von direct färbenden Diazofarbstoffen aus Benzidin und seinen Homologen mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 28. September 1889.

Die ersten blauen, direct färbenden Azofarbstoffe sind in dem Patent Nr. 35341 beschrieben und durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf Naphtole, Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren erhalten worden. Diese Farbstoffcomponenten lassen sich mit grossem Vortheil und unter Erzielung eines bedeutenden technischen Effects durch die erst nach Entnahme des Patentes Nr. 35341 bekannt gewordenen Dioxynaphtalinsulfosäuren ersetzen. Namentlich zeichnen sich die mit Hülfe von Dioxynaphtalinmonosulfosäure S zu erhaltenden Farbstoffe durch ihre klaren und blauen Nuancen aus. Selbst Tetrazodiphenyl, welches mit allen anderen Componenten nur violette Farbstoffe liefert giebt mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S bereits ein Blau.

Ferner lassen sich durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl, wie auch Tetrazophenyltolyl auf 1 Mol. der Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren sogenannte Zwischenproducte darstellen, welche sich mit anderen Phenolen bezw. Aminen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu gemischten Farbstoffen vereinigen.

Zu demselben Resultat gelangt man auch, wenn man in der Weise verfährt, dass man zunächst 1 Mol. der Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. irgend eines Amins, Phenols nach den Verfahren der Patente Nr. 40954 und 53494 kuppelt und die so erhaltenen Zwischenproducte mit den Dioxynaphtalinen oder deren Sulfosäuren vereinigt.

Als weitaus die werthvollste unter den letzteren erwies sich die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S. Die mit Hülfe derselben darstellbaren gemischten, direct ziehenden Farbstoffe zeichnen sich in jeder Beziehung von den bisher bekannten gemischten Farbstoffen der Patente Nr. 40954, 43493, 45342 und 53494 aus.

Namentlich ihre Klarheit und grössere Lichtechtheit, ihre vermehrte Farbkraft und ihre blaueren Nuancen machen sie zu technisch äusserst werthvollen und interessanten Farbstoffen.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist analog dem der Patente Nr. 40954 und 53494.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S + 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure F.

31 kg schwefelsaures Tolidin werden in bekannter Weise mit 14 kg Natriumnitrit diazotirt, die so gewonnene Tetrazoditolyllösung lässt man in eine eiskalte, mit essigsaurem Natron und Essigsäure sauer gehaltene Lösung von 26,2 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron unter Umrühren einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° hat sich das Zwischenproduct gebildet; man fügt nunmehr eine Lösung von 35 kg naphtoldisulfosaurem Natron und überschüssige Soda hinzu. Der Farbstoff bildet sich sofort. Nach einigen Stunden wird erwärmt und der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt und gepresst.

Er färbt ungebeizte Baumwolle schön grünblau an. Setzt man an Stelle der Naphtoldisulfosäure F in vorstehendem Beispiel andere Naphtolsulfosäuren oder Phenole oder Amine, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

Man erhält bei Anwendung von

m-Sulfanilsäure	ein Violettblau,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria) . .	„ Bordeaux,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve) . .	„ Bordeaux,
α-Naphtylamindisulfosäure (Pat. Nr. 41957) .	„ Violettblau,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner) .	„ Blauviolett,
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	„ Blauviolett,
β-Naphtylamindisulfosäure R	„ Rothviolett,
β-Naphtylamindisulfosäure G	„ Blau,
β-Naphtylamindisulfosäure F	„ Blauviolett,
Phenol	„ stumpfes Grün,
Resorcin	„ Rothbraun,
2.6-Dioxynaphtalin	„ rothstichiges Blau,
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	„ Blau,
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	„ Blau,
α-Naphtoldisulfosäure (Pat. Nr. 45776) . .	„ grünstichiges Blau,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) . . .	„ Violett,
β-Naphtolmonosulfosäure F	„ Blau,
β-Naphtolmonosulfosäure (Pat. Nr. 18027) .	„ Violett,
β-Naphtoldisulfosäure R	„ Blau,
β-Naphtoldisulfosäure G	„ grünstichiges Blau,
β-Naphtoldisulfosäure F	„ Grünblau.

Die entsprechenden, mit Hülfe von Tetrazodiphenyl hergestellten Farbstoffe besitzen ganz ähnliche Eigenschaften, nur färben sie ungebeizte Baumwolle in etwas rötheren Nuancen an. Die analogen Farbstoffe des Tetrazophenyltolyls stehen bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften in der Mitte zwischen den entsprechenden Diphenyl- und Ditolyl-Farbstoffen.

Patentanspruch: Neuerung an dem durch die Patente Nr. 40954 und 53494 geschützten Verfahren zur Darstellung von direct färbenden gemischten Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man behufs Herstellung solcher Farbstoffe, deren eine Componente die (1.8)-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ist,

a) die durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazophenyltolyl auf 1 Mol. folgender Amine und Phenole:

m-Sulfanilsäure,	Phenol,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria),	Resorcin,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve),	2.6-Dioxynaphtalin,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957),	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther),
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner),	α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve),
β-Naphtylaminmonosulfosäure F,	α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr 45776),
β-Naphtylamindisulfosäure R,	β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtylamindisulfosäure G,	β-Naphtolmonosulfosäure F,
β-Naphtylamindisulfosäure F,	β-Naphtolmonosulfosäure (Pat. Nr. 18027),
	β-Naphtoldisulfosäure R,
	β-Naphtoldisulfosäure G,
	β-Naphtoldisulfosäure F

entstehenden Zwischenproducte mit der durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 mit Alkalien darstellbaren Dioxynaphtalinmonosulfosäure S combinirt oder

b) die aus 1 Mol. obiger Tetrazoverbindungen und 1 Mol. der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S darstellbaren Zwischenproducte mit den unter a) aufgezählten Phenolen und Aminen bezw. deren Sulfosäuren vereinigt.

Nr. 61949. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 57331 vom 13. Juli 1890.

Vom 1. Januar 1891.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 57331 zur Darstellung von grauen bis grünschwarzen und russischgrünen Trisazofarbstoffen die dort verwendete Salicylsäure durch deren Homologe, die Kresolcarbonsäuren, d. h. diazotirt man die gemischten Farbstoffe des Typus: 1 Mol. Tetrazoverbindung + 1 Mol. Kresolcarbonsäure + 1 Mol.

α-Naphtylamin und kuppelt die so erhaltenen neuen Diazoverbindungen mit den gebräuchlichen Farbstoffcomponenten, so erhält man Farbstoffe, welche denen des Hauptpatentes ähnlich sind.

Diese Kresolcarbonsäurefarbstoffe unterscheiden sich in ihrem Färbevermögen und ihren Nuancen kaum von den entsprechenden Salicylsäurefarbstoffen des Patentes Nr. 57331 und werden nach dem gleichen Verfahren wie diese dargestellt. Von den Kresolcarbonsäuren hat sich für die Farbstoffbildung die o-Oxy-p-toluylsäure am werthvollsten erwiesen.

1 Mol.	Farbstoff aus		
	1 Mol. Tetrazodiphenyl +	1 Mol. Tetrazoditolyl +	1 Mol. Tetrazodiphenoläther +
	1 Mol. o-Oxy-p-tolylsäure + α-Naphtylamin, weiter diazotirt und gekuppelt mit		
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve) .	grünschwarz	olive	grauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Pat. Nr. 40571)	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz
α-Naphtoldisulfosäure (Pat. Nr. 45776)	grauschwarz	grauschwarz	olive
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S . .	russischgrün	russischgrün	grünschwarz

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent verwendeten Farbstoffe aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin hier die entsprechenden o-Oxy-p-toluylsäurefarbstoffe aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. ρ-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin weiter diazotirt und die erhaltenen neuen Diazoverbindungen auf folgende Farbstoffcomponenten einwirken lässt: α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Nr. 61950. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 57331 vom 13. Juli 1890.

Vom 6. Januar 1891.

Im Patent Nr. 57331 und dessen erstem Zusatz Nr. 61949 ist ein Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen beschrieben, welches, je nachdem man die Diazoverbindungen der dort aufgeführten gemischten Farbstoffe: Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl + 1 Mol.

Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure + 1 Mol. α-Naphtylamin auf die verschiedenen Naphtolsulfosäuren oder Dioxynaphtalinsulfosäuren einwirken lässt, zu grau bis grünschwarzen oder russischgrünen Producten führt.

Diese Farbstoffe sind schwer löslich und können deshalb nur in alkalischem Seifenbade ausgefärbt werden. Zu technisch äusserst werthvollen Farbstoffen gelangt man, wenn man die genannten gemischten Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Salicylsäure (bezw. Kresolcarbonsäure) + 1 Mol. α-Naphtylamin vor dem Weiterdiazotiren zunächst sulfirt.

Man erhält auf diese Weise leicht lösliche Zwischenproducte welche nach erfolgter Diazotirung und nach dem Combiniren mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren gemischte Tetrazofarbstoffe liefern, die sowohl im alkalischen Seifenbade, als auch im neutralen Bade unter Zusatz von Kochsalz ungebeizte Baumwolle direct anzufärben vermögen. Die so gewonnenen neuen Producte liefern ausserdem wesentlich andere Nuancen, als die nicht sulfirten, z. B. färbt der Farbstoff, welcher durch Sulfiren der Tetrazoverbindung: Tetrazodiphenyl + Salicylsäure + α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren und durch Kuppeln mit Salicylsäure gewonnen wird, gelbroth, während der α-Naphtylamin als dritte Componente enthaltene analoge Farbstoff ein vorzüglich dunkelndes Schwarzbraun liefert.

Man verfährt zur Darstellung dieser Farbstoffe wie folgt:

Die gemischten Farbstoffe aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Salicylsäure bezw. Kresolcarbonsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin werden mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Kühlung sulfirt, diese sulfirten Producte in Alkali gelöst, mit der berechneten Menge Nitrit versetzt, abgekühlt und durch Ansäuern mit Salzsäure diazotirt. Nach 12stündigem Stehen ist die Diazotirung vollendet. Es wird abfiltrirt, und die erhaltene Diazoverbindung durch Eintragen in die alkalische Lösung eines Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren oder in die essigsaure Lösung eines Amins oder Diamins bezw. deren Sulfosäuren zur Herstellung der neuen Farbstoffe verwendet. Die weitere Verarbeitung des Reactionsgemisches geschieht auf die übliche Weise.

Zur näheren Erläuterung des Verfahrens möge folgendes dienen:

I. Darstellung der Diazoverbindung des sulfirten Zwischenproductes aus Tetrazodiphenyl, Salicylsäure und α-Naphtylamin.

48,7 kg des gemischten Salicylsäure-α-naphtylamintetrazodiphenylfarbstoffes werden langsam in 200 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt zwischen 0 und 30° eingetragen. Das Sulfirungsgemisch wird, sobald sich eine Probe desselben in Alkali klar

auflöst, auf Eis gegossen, die abgeschiedene Farbstoffsäure abfiltrirt und in Alkali gelöst.

Man lässt abkühlen, versetzt mit 7 kg Natriumnitrit und säuert mit Salzsäure an. Nach 12 stündigem Stehen ist die Diazotirung vollendet; das gebildete Diazoproduct scheidet sich in Folge seiner Schwerlöslichkeit aus.

II. Gelbbrauner Farbstoff aus obiger Diazoverbindung und Salicylsäure.

Die nach obigem Verfahren erhaltene abfiltrirte Diazoverbindung von 7 kg Nitritgehalt wird in eine durch Soda alkalische Lösung von 16 kg Salicylsäure bei Eiskälte eingetragen. Die Kuppelung des Farbstoffes geht langsam vor sich und ist erst nach 12 stündigem Stehen vollendet. Der so entstandene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth.

III. Schwarzbrauner Farbstoff aus der Diazoverbindung 1. und α-Naphtylamin.

Lässt man die 7 kg Nitrit entsprechende Diazoverbindung 1. auf eine essigsaure Lösung von 16 kg α-Naphtylamin einwirken, so erhält man nach 12 stündigem Stehen, Erwärmen auf 50° und Alkalischmachen einen Baumwolle tief schwarzbraun färbenden Farbstoff.

IV. Grauschwarzer Farbstoff aus der Diazoverbindung 1. und α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther).

Bei der Einwirkung der Diazoverbindung 1. auf eine alkalische Lösung von 25 kg α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther) erhält man ein grauschwarz färbendes Product.

V. Russisch grüner Farbstoff aus der Diazoverbindung 1. und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

30 kg dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron in essigsaurer Lösung liefern in ganz analoger Weise mit der Diazoverbindung 1. ein sehr schönes Russischgrün. Im Allgemeinen ist es für die nach obigen Verfahren darstellbaren Farbstoffe charakteristisch, dass die Nuancenunterschiede derselben lediglich durch die an letzter Stelle zur Verwendung gelangenden Farbstoffcomponenten bedingt werden. Ein nennenswerther Unterschied zwischen der entsprechenden Benzidin- und Tolidinfarbstoffen existirt nicht.

In folgender Tabelle sind die Nuancen der in obiger Weise erhaltenen Trisazofarbstoffe zusammengestellt:

		Benzidin		Tolidin	
		+ Salicylsäure + α-Naphtylamin	+ o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin	+ Salicylsäure + α-Naphtylamin	+ o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin
		(sulfirt und diazotirt) +		(sulfirt und diazotirt) +	
1	m-Phenylendiamin	braunschwarz	braunschwarz	braunschwarz	braunschwarz
2	m-Toluylendiamin	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz	schwarzbraun
3	α-Naphtylamin	braunschwarz	braunschwarz	braunschwarz	braunschwarz
4	β-Naphtylamin	braunschwarz	braunschwarz	braunschwarz	braunschwarz
5	m-Phenylendiaminsulfosäure	grünschwarz	grünschwarz	grünschwarz	grauschwarz
6	α-Naphthionsäure	braunschwarz	rothbraun	rothbraun	rothbraun
7	β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	hellbraun	braun	braun	braun
8	Aethyl-naphtylaminmonosulfosäure	dunkelbraun	rothbraun	rothbraun	dunkelbraun
9	β-Naphtylamindisulfosäure G	hellbraun	hellbraun	hellbraun	hellbraun
10	Phenol	gelbroth	gelbroth	gelbroth	gelbroth
11	Resorcin	braunschwarz	dunkelbraun	braunschwarz	braunschwarz
12	Salicylsäure	gelbroth	gelbroth	gelbroth	gelbroth
13	o-Oxy-p-toluylsäure	gelbroth	gelbroth	gelbroth	braungelb
14	α-Naphtol	grünschwarz	grünschwarz	grünschwarz	grünschwarz
15	β-Naphtol	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz	grau
16	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	grauschwarz	blaugrau	graugrün	grau
17	α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	grauschwarz	grauschwarz	graugrün	graugrün
18	β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	grauschwarz	grauschwarz	braungrau	grauschwarz
19	β-Naphtol-δ-monosulfosäure (2.7)	graugrün	graugrün	grüngrau	graugrün
20	α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz	grauschwarz
21	α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776)	grünschwarz	grünschwarz	grünschwarz	grünschwarz
22	Amidonaphtolmonosulfosäure G	grauschwarz	grauschwarz	blaugrau	blaugrau
23	1.8-Dioxynaphtalin	grau	grau	hellgrau	grau
24	1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	russisch grün	russisch grün	russisch grün	russisch grün
25	α-Naphtolcarbonsäure	rothbraun	rothbraun	rothbraun	rothbraun
26	β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°)	grau	hellgrau	grau	grau
27	1.8-Dioxynaphtalinmonocarbonsäure	graugrün	graugrün	grauschwarz	grauschwarz

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin erhaltenen gemischten Farbstoffe zunächst sulfirt und dann nach dem Verfahren des Hauptpatentes diazotirt und auf folgende Farbstoffcomponenten einwirken lässt: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiaminsulfosäure, α-Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner), Aethyl-β-naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, o-Oxy-p-toluylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtol-δ-monosulfosäure (2.7), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 40571), α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776), Amidonaphtolmonosulfosäure G, 1.8-Dioxynaphtalin, 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S, α-Naphtolcarbonsäure, β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°), 1.8-Dioxynaphtalinmonocarbonsäure.

Nr. 62003. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 55649 vom 21. Mai 1889.

Vom 28. Januar 1890.

In dem Patent Nr. 55649 sind secundäre Disazofarbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von diazotirter Amido-p-oxybenzoësäure auf α-Naphtylamin durch Weiterdiazotiren des so erhaltenen Amidoazofarbstoffes und durch Kuppeln mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bezw. Sulfocarbonsäuren gewonnen werden. Die Farbstoffe, welche als Gegensatz zu den durch das Patent Nr. 51504 geschützten zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle, sowie von Wolle in saurem Bade weniger gut verwendbar sind, eignen sich in hohem Grade für Druckereizwecke.

Aehnliche Farbstoffe, wie die im erstgenannten Patente beschriebenen, lassen sich auch gewinnen, wenn man einerseits die dort als Componente verwandte $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure (erhalten durch Sulfuriren von $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalin) durch die Dioxynaphtalinmonosulfosäure G oder R, welche beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäure G und R des Patentes Nr. 3229 entstehen bezw. durch die beim Verschmelzen aus Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 erhaltene 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ersetzt.

Man kann andererseits die Diazoverbindung von Amido-p-oxybenzoësäure statt, wie im Hauptpatent angegeben, mit α-Naphtylamin auch mit α-Amido-β-naphtoläther (1.2) kuppeln und den so resultirenden Amidoazofarbstoff nach dem Weiterdiazotiren mit Aminen, Phenolen,

deren Sulfo- oder Carbonsäuren combiniren. Die Darstellung der so gewonnenen Farbstoffe ist den im Hauptpatent angegebenen ganz analog, nur ist zu berücksichtigen, dass sich der α-Amido-β-naphtoläther mit Diazoverbindungen weniger leicht vereinigt, wie α-Naphtylamin, und dass man die Bildung des Amidoazofarbstoffes: Amido-p-oxybenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther durch schwaches Erwärmen (bei ca. 50°) beschleunigen muss und am zweckmässigsten in essigsaurer Lösung vor sich gehen lässt.

In untenstehenden zwei Tabellen sind die Nuancen der dargestellten neuen Farbstoffe zusammengestellt:

	Farbstoff aus		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1	Amido-p-oxybenzoësäure + α-Naphtylamin +	Dioxynaphtolinmonosulfosäure S	dunkelviolett	rothviolett
2		Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	rothviolett	rothviolett
3		1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grauschwarz	violett
4		α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	blau	blau
5		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	blauschwarz	blauschwarz
6		β-Naphtol-β-monosulfosäure	violett	blauviolett
7	Amido-p-oxybenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther	β-Naphtol-δ-monosulfosäure	blaugrau	blau
8		α-Naphtoldisulfosäure S	blaugrau	grünblau
9		α-Naphtol-ε-disulfosäure	blau	blau
10		β-Naphtoldisulfosäure R	blau	blau
11		β-Naphtoldisulfosäure F	blau	blau
12		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	blau	grünblau
13		β-Naphtolsulfocarbonsäure	grünblau	grünschwarz

Beim Drucken unter Verwendung von Chrombeizen resultiren im Allgemeinen die gleichen Töne wie auf chromirter Wolle.

Besonders werthvoll als Druckfarbstoffe sind die obigen Farbstoffe 1 bis 3.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 55649 zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle der im Hauptpatent verwendeten $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure hier die durch Verschmelzen von β-Naphtoldisulfosäure G und R des Patentes Nr. 3229 bezw. von α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entstehenden Dioxynaphtalinmonosulfosäure G und R bezw. die 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure verwendet.
2. Die Diazoverbindung von Amido-p-oxybenzoësäure, statt, wie im Hauptpatent angegeben, auf α-Naphtylamin, hier auf α-Amido-β-naphtoläther einwirken lässt, den so entstehenden Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und mit folgenden Säuren

kuppelt: α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure G, α-Naphtol-ε-disulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure F, 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S oder β-Naphtolsulfocarbonsäure.

Nr. 62075. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 3. September 1890.

Durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure des Patentes Nr. 61174 auf α-Naphtylamin entsteht ein rothvioletter Farbstoff (Naphtylenviolett), der sich durch seine grosse Verwandtschaft zur animalischen und vegetabilischen Faser auszeichnet. Während die grosse Säureempfindlichkeit dieses Farbstoffes seiner directen Verwendung im Wege steht, lässt sich aus demselben durch Combination seiner Tetrazoverbindung mit Aminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsproducten, Sulfo- und Carbonsäuren eine Reihe werthvoller Farbderivate erzeugen. Diese Eigenschaft kann sowohl zur Erzeugung des betreffenden Combinationsproductes als solcher angewendet werden, wie sie auch gestattet, diese Combination auf der mit Naphtylenviolett gefärbten thierischen oder vegetabilischen Faser auszuführen. Bei Benutzung des letzteren Verfahrens gelingt es auch, die Farbstoffe aus Naphtolen (nicht Sulfosäuren derselben) auf der Faser zu befestigen, was wegen der Unlöslichkeit solcher Verbindungen bislang nicht möglich war.

Zur Darstellung des Naphtylenvioletts verfährt man folgendermaassen:

36,2 kg diamidonaphtalin-β-disulfosaures Natron werden in 400 Liter Wasser gelöst und 60 kg Salzsäure und 14 kg Nitrit versetzt.

Die hellgelbe, unlösliche Tetrazoverbindung wird abfiltrirt und unter Rühren in eine Lösung von 36 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 600 Liter Wasser oder 29 kg α-Naphtylamin in 600 Liter Alkohol eingetragen. Die sofort beginnende Farbstoffbildung wird durch Zusatz von Soda oder essigsaurem Natron zu Ende geführt.

Nach dem Abfiltriren und Trocknen erhält man das Naphtylenviolett in Form eines braunen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Pulvers.

Zur Ueberführung in die Tetrazoverbindung werden 67 kg Naphtylenviolett in 5000 Liter heissem Wasser gelöst, mit 100 kg Salzsäure ausgefällt und nach dem Abkühlen auf ca. 15° C. mit 15 kg Natriumnitrit versetzt.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Nach mehrstündigem Stehen ist der Farbstoff völlig in eine braune, in Wasser unlösliche Tetrazoverbindung übergeführt.

Trägt man die Tetrazoverbindung in eine alkalische Lösung von 50 kg β-Naphtolmonosulfosäure ein, so fällt nach kurzem Stehen ein Farbstoff aus, der ungebeizte Baumwolle echt grauschwarz färbt. Die Bildung von Farbstoffen aus anderen Phenolen oder aus Aminen erfolgt in normaler Weise.

Man erhält folgende Färbungen:

mit Phenol	combinirt	ziegelroth,
„ Resorcin	„	violett,
„ m-Phenylendiamin	„	schwarz,
„ m-Toluylendiamin	„	grauschwarz,
„ β-Naphtolsulfosäure (2.6)	„	schwarzgrau,
„ β-Naphtolsulfosäure (2.7)	„	schwarzgrau,
„ β-Naphtolsulfosäure (2.8)	„	grau,
„ α-Naphtol-α-sulfosäure (1.4) . . .	„	grau (gelblich),
„ β-Naphtoldisulfosäure R	„	schwarzblau,
„ β-Naphtol-δ-disulfosäure	„	schwarzblau,
„ α-Naphtylaminmonosulfosäure (1.4) .	„	braun,
„ α-Naphtylaminmonosulfosäure (1.5) .	„	grauschwarz,
„ Dioxynaphtalindisulfosäure G . . .	„	grau (grünlich),
„ p-Amidonaphtolsulfosäure	„	grauschwarz,
„ β-Naphtylaminmonosulfosäure (2.6) .	„	schwarz,
„ β-Naphtylaminmonosulfosäure (2.7) .	„	schwarz.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Darstellung eines rothvioletten Farbstoffes (Naphtylenviolett) durch Combination der Tetrazoverbindung der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure mit 2 Mol. α-Naphtylamin.
2. Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung des nach Anspruch 1. erhaltenen „Naphtylenvioletts“ mit zwei Aequivalenten folgender Körper: Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer, F und Bayer), α-Naphtol-α-sulfosäure (Laurent), β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner und F), Dioxynaphtolinsulfosäure (G), γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Nr. 62132. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 51504 vom 28. März 1889.

Vom 6. October 1889.

In der Patentschrift Nr. 60440, dem ersten Zusatz zum Patente Nr. 51504, sind beizenfärbende Disazofarbstoffe der Amidosulfosalicyl-

und -kresolcarbonsäure beschrieben. Unter den dort verwendeten Farbstoffcomponenten sind auch secundäre Amine, wie Phenyl-α-naphtylamin, aufgezählt worden; dieselben können unter Erzielung eines bedeutenden technischen Effectes durch Monomethyl- und Monoäthyl-β-naphtylamin ersetzt werden. Man erhält dadurch nicht, wie dort, stumpfblaue bezw. blaugraue Farbstoffe, sondern reine grünlichblaue Producte.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe verfährt man in folgender Weise:

Man lässt die Diazoverbindungen der Amidonaphtalinsulfosalicylsäure bezw. Amidonaphtalinazosulfokresolcarbonsäurefarbstoffe in eine salzsaure Lösung der secundären Amine einlaufen, fügt essigsaures Natron hinzu und lässt einige Zeit stehen.

Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich kaum von einander, sie sind sämmtlich von reiner grünlichblauer Nuance und eignen sich mehr zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle, als zum Druck mit einem Chromsalz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidosulfosalicylsäure und Amidosulfokresolcarbonsäure, darin bestehend, dass man an Stelle des in dem Verfahren des Patentes Nr. 60440 verwendeten secundären Amins Phenyl-α-naphtylamin, hier die secundären Amine Monomethyl- und Monoäthyl-β-naphtylamin anwendet.

Nr. 62133. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 51504 vom 28. März 1889.

Vom 28. Januar 1890.

Im Patent Nr. 51504 sind eine Reihe werthvoller Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von der o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure und o-Amido-m-kresolcarbonsäure ableiten. Dieselben werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von letztgenannten Säuren mit α-Naphtylamin combinirt, die so entstandenen Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und darauf mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppelt. Wird die in jenem Verfahren verwendete $\beta_1{=}\beta_1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch weiteres Sulfiren des $\beta_1{=}\beta_1$-Dioxynaphtalins, hier durch die beim Verschmelzen der G- und R-Salze des Patentes Nr. 3229 zu erhaltenden Dioxynaphtalinmonosulfosäure G und R bezw. durch die beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entstehende 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure ersetzt, so gelangt man zu Farbstoffen von ganz gleichen Eigenschaften, welche wie diejenigen des Hauptpatentes bei Verwendung von Chromsalzen zum Drucken und gleich vortheilhaft zum Färben von chromgebeizter Wolle in schwach essigsaurem Bade

geeignet sind. Analoge, beizenfärbende Farbstoffe werden erhalten, wenn man das im Hauptpatent verwendete α-Naphtylamin durch den α-Amido-β-naphtoläther (1.2) ersetzt, wenn man also die Diazoverbindungen von o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure, oder o-Amido-m-kresolcarbonsäure mit α-Amido-β-naphtoläther combinirt und nach dem Weiterdiazotiren mit den im Hauptpatent aufgezählten Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt. Die so gewonnenen Farbstoffe zeichnen sich gegenüber denjenigen des Hauptpatentes durch ihre bedeutend blaueren bezw. grünlicheren Nuancen aus, so dass man nach diesem Verfahren zu rein grünen Azofarbstoffen gelangt. — Die Darstellung der ersteren Farbstoffe erfolgt nach dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren: behufs Gewinnung der letzteren Farbstoffe, welche α-Amido-β-naphtoläther als mittlere Componente erhalten, ist es erforderlich, kurze Zeit auf etwa 60° zu erhitzen, da dieser Äether mit den Diazoverbindungen nicht so leicht reagirt als α-Naphtylamin; auch wird die Kuppelung am zweckmässigsten in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Die mittelst der neuen Farbstoffe auf gewöhnlicher bezw. chromgebeizter Wolle in saurem Bade erhaltenen Nuancen sind in folgender Tabelle zusammengestellt (s. Tabelle a. f. S.).

Die mittelst α-Amido-β-naphtoläther (1.2) erhaltenen Farbstoffe (10 bis 39) liefern auf chromgebeizte Wolle Färbungen, welche theils grüner, theils kräftiger sind, als die auf gewöhnlicher Wolle. Beim Drucken auf Chrom werden im Allgemeinen die gleichen Nuancen erhalten.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 51504 zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Färberei und Druck, darin bestehend, dass man

1. die aus diazotirter o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure, o-Amido-m-kresolcarbonsäure und α-Naphtylamin erhaltenen Amidoazofarbstoffe statt auf die im Hauptpatent angegebene β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure hier auf die beim Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren G und R des Patentes Nr. 3229 entstehenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R bezw. auf die durch Verschmelzen der Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 erhaltene 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken lässt;
2. die Diazoverbindungen von o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure oder o-Amido-m-kresolcarbonsäure statt, wie im Hauptpatent angegeben, auf α-Naphtylamin hier auf α-Amido-β-naphtoläther einwirken lässt, die so gewonnenen Amidoazofarbstoffe dann weiter diazotirt und dann mit α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, α-Naphtol-

			Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
		I.		
1	o-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin +	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	violettschwarz	grauschwarz
2		Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	violettschwarz	blauschwarz
3		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grauschwarz	grauschwarz
4	p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin +	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	violettschwarz	grauschwarz
5		Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	schwarz	blauschwarz
6		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grauschwaz	grauschwarz
7	o-Amido-m-kresolcarbonsäure + α-Naphtylamin +	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	blauschwarz	blauschwarz
8		Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	blauviolett	blauschwarz
9		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grauschwarz	grauschwarz
		II.		
10	o-Amidosalicylsäure + o-Amido-β-naphtoläther +	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	moosgrün	grün
11		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	grünblau	grünblau
12		β-Naphtol-β-monosulfosäure	violett	blau
13		β-Naphtol-δ-monosulfosäure	grünblau	blaugrün
14		α-Naphtoldisulfosäure S	grüngrau	grünbraun
15		α-Naphtol-δ-disulfosäure	blau	grünblau
16		β-Naphtoldisulfosäure R	blau	blaugrün
17		β-Naphtoldisulfosäure F	blau	blau
18		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grün	grün
19		β-Naphtolsulfocarbonsäure	blaugrün	grün
20	p-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoläther +	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	russisch grün	grünschwarz
21		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	russisch grün	grünblau
22		β-Naphtol-β-monosulfosäure	blauviolett	blauviolett
23		β-Naphtol-δ-monosulfosäure	blau	grünblau
24		α-Naphtoldisulfosäure S	grüngrau	grüngrau
25		α-Naphtol-ε-disulfosäure	blau	grünblau
26		β-Naphtoldisulfosäure R	blau	grünblau
27		β-Naphtoldisulfosäure F	blaugrün	grünblau
28		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grün	blau
29		β-Naphtolsulfocarbonsäure	blau	grün
30	o-Amido-m-kresolcarbonsäure + α-Amido-β-naphtoläther +	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	grünschwarz	grünschwarz
31		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	grünschwarz	grünschwarz
32		β-Naphtol-β-monosulfosäure	blauviolett	blau
33		β-Naphtol-δ-monosulfosäure	blau	blauschwarz
34		α-Naphtoldisulfosäure S	graugrün	grüngrau
35		α-Naphtol-ε-disulfosäure	blau	blaugrün
36		β-Naphtoldisulfosäure R	blau	blaugrün
37		β-Naphtoldisulfosäure F	blau	blau
38		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grün	grünschwarz
39		β-Naphtolsulfocarbonsäure	blauschwarz	blauschwarz

disulfosäure S, α-Naphtol-ε-disulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure F, 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, oder β-Naphtolsulfocarbonsäure combinirt.

Nr. 62134. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 51504 vom 28. März 1889.

Vom 18. April 1890.

In dem Patent Nr. 51504 ist eine neue Classe von Disazofarbstoffen beschrieben, welche die interessante Eigenschaft besitzen, nicht nur gewöhnliche Wolle (in saurem Bade), sondern auch mit Chrom vorgebeizte Wolle echt anzufärben.

Zu Farbstoffen von ähnlichem Charakter gelangt man, wenn man die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 51504 erhaltenen Amidonaphtalinazosalicylsäuren, bezw. -kresolcarbonsäuren weiter diazotirt und die so entstandenen Diazoproducte mit der Amidonaphtolmonosulfosäure G, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 53076 gewonnen, combinirt. — Letztere Säure kann wegen ihrer Doppelnatur, die ihr als Amin und Phenol eigen ist, sowohl in essigsaurer, als auch alkalischer Lösung gekuppelt werden. Indessen besitzen die beim Kuppeln in saurer Lösung erhaltenen Producte, welche violett färben, geringeren Werth, als die beim Kuppeln in alkalischer Lösung gewonnenen Producte, welche gewöhnliche Wolle grau bis braun, mit Chrom vorgebeizte Wolle dagegen echt blauschwarz färben. Ein erheblicher Unterschied in den Nuancen der bei der Verwendung der verschiedenen Amidocarbonsäuren resultirenden Farbstoffe ist nicht vorhanden. Als besonders werthvoll haben sich diejenigen Farbencombinationen erwiesen, welche durch Einwirken von diazotirter o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure auf α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren der so erhaltenen Amidoazoverbindungen und durch Kuppeln mit der obigen Amidonaphtolmonosulfosäure G gewonnen werden. — Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe entspricht demjenigen des Patentes Nr. 51504. Die Nuancen derselben sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus	Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
o-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + Amidonaphtolmonosulfosäure G	grau	blauschwarz
p-Amidosalicylsäure + α-Naphtylamin + Amidonaphtolmonosulfosäure G	grau	blauschwarz
o-Amido-m-kresolcarbonsäure + α-Naphtylamin + Amidonaphtolmonosulfosäure G	grau	blauschwarz

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 51504 zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Färberei und Druck, darin bestehend, dass man die Disazoverbindungen der durch Einwirkung von diazotirter o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure, bezw. o-Amido-m-kresolcarbonsäure auf α-Naphtylamin erhaltenen Farbstoffe statt auf die im Hauptpatent angegebenen Componenten auf Amidonaphtolmonosulfosäure G einwirken lässt.

Nr. 62151. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin und seinen Analogen.

Dr. R. Nietzki in Basel (Schweiz).

Zusatz zum Patente Nr. 59137 vom 13. December 1890.

Vom 27. Mai 1891.

Statt der im Hauptpatent benutzten Einwirkungsproducte des Dinitrochlorbenzols auf Phenylen- und Toluylendiamine können auch die aus Dinitrochlorbenzol und Xylylendiamin erhaltenen Dinitroamidophenylxylylamine als Ausgangsproducte für werthvolle Azofarbstoffe dienen.

Namentlich liefert das m-Diamido-m-xylol (Schmelzpunkt 104°) ein Condensationsproduct, dessen Azofarbstoffe sich durch schön ponceaurothe Nuance und grosse Walkechtheit auszeichnen.

Beispiel: 30 kg Dinitroamidophenylxylylamin werden in 50 kg Schwefelsäure von 66° B. und 240 Liter Wasser möglichst fein suspendirt. In die auf etwa + 10° gekühlte Masse lässt man eine etwa 10 proc. Lösung von 7,5 kg Natriumnitrit unter Rühren allmälig einfliessen.

Nach etwa einer Stunde lässt man die Flüssigkeit, welche die Diazoverbindung theils gelöst, theils suspendirt enthält, in eine Lösung von 36 kg β-naphtoldisulfosaurem Natron R (R-Salz von 100 Proc.), 100 kg calcinirter Soda in ca. 500 Liter Wasser allmälig einlaufen. Der Farbstoff, welcher sich schwer löslich abscheidet, wird durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und in die Form einer Paste gebracht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle des im Hauptpatente genannten Einwirkungsproductes von Dinitrochlorbenzol auf Phenylen- und Toluylendiamin das Einwirkungsproduct von Dinitrochlorbenzol auf Diamido-m-xylol oder statt dessen auf das rohe Xylylendiamin, wie man es durch Reduction von technischem Dinitroxylol oder Nitroxylidin erhält, diazotirt und mit β-Naphtol-β-sulfosäure (Schäffer), α-Naphtol-α-monosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R kuppelt.

Nr. 62352. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azoaminen durch Reduction von Azofarbstoffen, welche von Nitraminen abstammen.

Alcide François Poirrier in Paris.

Vom 1. Februar 1890.

Das vorliegende Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen.

Werden Azofarbstoffe in alkalischer Lösung mit Reductionsmitteln behandelt, so werden dieselben bekanntlich zerstört. Wenn nun der Azofarbstoff von einem Nitramin abstammt, so ist es möglich, bevor die Reaction ihr letztes Stadium erreicht, mehrere genau begrenzte Zwischenstufen zu beobachten.

1. 2 Mol. des nitrirten Azokörpers treten zu 1 Mol. Azooxyfarbstoff zusammen, indem 3 Atome Sauerstoff von dem Reductionsmittel weggenommen werden.

2. In einer zweiten Phase tritt das letzte der vier von Nitramin herstammenden Atome Sauerstoff aus, und es entsteht ein von Azoaminen abstammender Azokörper.

3. Weitere Reduction spaltet letzteren in Azoamine und in bekannte Amidoderivate, die hier nicht in Betracht kommen.

Bei den m-Nitraminen sind die Phasen 2. und 3. leicht zu unterscheiden. Bei den p-Nitraminen hingegen fallen sie in eine einzige zusammen, und es kann die Bildung des vom Azoamin abstammenden Azofarbstoffes nicht beobachtet werden.

4. Endlich wird das Azoamin selbst angegriffen und in 2 Mol. des entsprechenden Diamins zerlegt. Vorliegende Erfindung hat nun die unter 2. und 3. erwähnten Stadien zum Gegenstand.

Beispiele:

A. Darstellung von p-Azoanilin (Schmelzpunkt 240° C.).

1. Zunächst wird p-Nitranilin diazotirt und nach bekannten Methoden, die in dem Patent Nr. 6715 beschrieben sind, mit β-Naphtoldisulfosäure gepaart.

Von dem rothen Azofarbstoff werden 100 kg in 1000 Liter Wasser gelöst, dazu 100 Liter Natronlauge von 40° B. hinzugegeben und die Mischung auf 50° C. erwärmt, mit 30 kg Glucose von 75 Proc. Reingehalt versetzt und vier Stunden auf 50° C. gehalten.

Nun wird weiter auf 80 bis 100° C. erhitzt und nach und nach 50 kg Glucose eingetragen.

Die veilchenblaue Lösung entfärbt sich rasch und wird braun, und es scheidet sich p-Azoanilin ab. Nach dem Erkalten wird der krystallinische Niederschlag auf Filtern gesammelt und ausgewaschen. Durch Auflösen in Säuren und Fällen mit Natronlauge wird das p-Azoanilin leicht rein erhalten.

An Stelle von Glucose können auch andere Reductionsmittel zu diesem Zwecke angewendet werden.

2. Formaldehyd als Reductionsmittel.

In obigem Beispiel 1. werden die 80 kg Glucose durch 94 kg einer 30 procentigen Lösung von Formaldehyd ersetzt und im Uebrigen genau wie im Beispiel 1. angegeben, verfahren.

3. Zink als Reductionsmittel.

In die alkalische Lösung, wie sie im Beispiel 1. beschrieben, werden 300 kg Zinkblätter oder -spähne eingetragen und unter Umrühren auf 80 bis 100° C. erwärmt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird die alkalische Flüssigkeit vom überschüssigen Zink abgegossen und nach dem Erkalten filtrirt.

4. Zinn als Reductionsmittel.

In Beispiel 3. wird Zinn in Blättern oder Spänen, noch besser Weissblechabfälle an Stelle von Zink angewendet. Die Flüssigkeit entfärbt sich rasch unter Bildung von p-Azoanilin.

B. Darstellung von p-Azo-o-toluidin.

Als Ausgangsproduct dient das bei 129° schmelzende p-Nitro-o-toluidin.

p-Nitro-o-toluidin wird nach Beispiel A. mit β-Naphtoldisulfosäure gepaart und dann ganz in derselben Weise verfahren, wie oben angegeben. Das p-Azo-o-toluidin schmilzt bei 218 bis 220° C.

Es krystallisirt in kleinen, braunrothen Nadeln. Mit den Säuren bildet es weisse, röthlich schimmernde Salze, welche in Gegenwart eines Säureüberschusses rothe Lösungen geben; durch einen grossen Säureüberschuss werden die Salze aus diesen Lösungen, wenn die letzteren hinreichend concentrirt sind, gefällt. Das p-Azo-o-toluidin ist in Aethylalkohol und in Methylalkohol ziemlich leicht, dagegen in Benzin, Toluol, Chloroform und Aether weniger löslich. Das p-Azo-o-toluidin lässt sich sehr leicht in der Weise reinigen, dass man die heisse, alkoholische Lösung mit einem gleichen Volumen lauwarmen Wasser verdünnt; beim Abkühlen verwandelt sich dies Gemisch in eine Masse von feinen Nadeln.

C. Darstellung von m-Azoanilin.

Zu diesem Zweck dient das bei 110 bis 114° C. schmelzende m-Nitranilin; man verfährt genau wie unter 1. angegeben.

Der Schmelzpunkt des m-Azoanilins liegt bei 138 bis 140° C.

Es krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln; seine Salze, welche sich in Wasser gut lösen, sind weiss oder schwach gelb gefärbt. Ein Säureüberschuss vermindert die Löslichkeit, und wenn die Lösung genügend concentrirt ist, so wird das der überschüssigen Säure entsprechende Salz gefällt. Das m-Azoanilin ist in Methyl- und Aethylalkohol ziemlich leicht, dagegen in Benzin, Toluol, Chloroform und Aether weniger löslich.

Das m-Azoanilin lässt sich in derselben Weise, wie für das p-Azo-o-toluidin angegeben, leicht reinigen.

D. Darstellung von m-Azo-o-toluidin.

Zur Anwendung kommt das m-Nitro-o-toluidin vom Schmelzpunkt 107° C. Es wird nach einer der unter A. angegebenen Methoden verfahren. Das entsprechende Azo-o-toluidin schmilzt bei 195 bis 197°.

E. Darstellung von m-Azo-p-toluidin.

p-Nitrotoluidin (Schmelzpunkt 77 bis 78°) wird nach A. mit β-Naphtoldisulfosäure gepaart und der nitrirte Farbstoff, der auf diesem Wege erhalten wird, nach einer der unter A. beschriebenen Reductionsmethoden behandelt. Es scheidet sich m-Azo-p-toluidin aus, dessen Schmelzpunkt bei 136° C. liegt.

Zur Anwendung kommen die Azofarbstoffe, welche durch Paarung der vorerst diazotirten, oben genannten Nitramine mit folgenden Aminen und Phenolen erhalten werden:

Phenol, Phenolsulfosäuren, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol und deren nicht durch Patente geschützte Sulfosäuren (Patente Nr. 6715 und Zusatzpatent Nr. 45787, sowie Patent Nr. 56456), ferner α-Naphtylaminsulfosäuren von Piria und Witt. Die oben erwähnten Nitramine können zum Zwecke der Darstellung von Azoaminen zwar mit den verschiedensten Phenolen und Aminen gepaart werden, vorzuziehen sind jedoch solche Verbindungen, welche in Gegenwart von Natronlauge in Wasser löslich sind.

Auch können in den vorhergehenden Beispielen die nitrirten Azofarbstoffe durch die als Zwischenstufen sich bildenden Azofarbstoffe ersetzt werden. Das Verfahren gestaltet sich genau so, wie unter 1. bis 4. angegeben ist; abgeändert wird nur die Menge des Reductionsmittels, von welchem nunmehr nur fünf Achtel der angegebenen Gewichte nothwendig sind. Die in den Patenten Nr. 44045, Nr. 44554, Nr. 51363, Nr. 54529 und Nr. 54655 aufgezählten Farbstoffe eignen sich sämmtlich zu dieser Darstellung. Es sind dies die aus p-Azoxyanilin, m-Azoxyanilin, m-Azoxy-o-toluidin, m-Azoxy-p-toluidin durch Diazotiren und Paarung mit folgenden Phenolen dargestellten Farbstoffe: α-Naphtol-α-sulfosäure (Piria), β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer), Resorcin, Naphtylaminmonosulfosäure (Piria), α-Oxynaphtoësäure, Salicylsäure und Kresotinsäuren.

Unter den fünf Azoaminen, deren Darstellung beschrieben, sind zwei, über welche Angaben in der chemischen Literatur ganz fehlen, nämlich m-Azoanilin (Schmelzpunkt 138 bis 140°), p-Azo-o-toluidin (Schmelzpunkt 218°).

Die drei folgenden sind bekannt: p-Azoanilin von Mixter (Ber. 16, 2927), m-Azo-o-toluidin von H. Limprecht (loc. cit. 18, 1406), m-Azo-p-toluidin von E. Buckney (loc. cit. 11, 1453).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Azoanilin, p-Azo-o-toluidin, m-Azoanilin, m-Azo-o-toluidin, m-Azo-p-toluidin aus Azofarbstoffen, deren Bereitung in den Patenten Nr. 6715, 44045, 44554, 45787, 51363, 54529, 54655 und 56456 beschrieben ist, durch Reduction in alkalischer Flüssigkeit vermittelst Zink, Zinn, Zinnoxydul, Traubenzucker oder Formaldehyd.

Nr. 62368. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus einer Amidonaphtoldisulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 13. November 1890.

Amidonaphtoldisulfosäuren sind bislang als Componenten zur Darstellung von Azofarbstoffen nicht angewendet worden, theils wegen ihrer Unbeständigkeit (Patent Nr. 49857), theils wegen der unbrauchbaren Nuancen der aus ihnen gewonnenen Farbstoffe (Patent Nr. 53023).

Diejenige Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren, darauffolgendes Reduciren und Verschmelzen der erhaltenen α-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien entsteht und wahrscheinlich als eine $\beta_2\beta_3$-Disulfosäure des 1.8-Amidonaphtols aufzufassen ist, eignet sich dagegen in ganz vorzüglicher Weise zur Darstellung von Azofarbstoffen, und es lassen sich aus derselben, wie aus ihrer Doppelnatur als Amin und Phenol folgt, zwei Reihen von Azofarbstoffen gewinnen, je nachdem man die Kuppelung in saurer oder alkalischer Lösung vornimmt.

Doch gelingt die Kuppelung in saurer Lösung nur bei Anwendung der einfachen Diazoverbindungen der Benzolreihe.

Es werden daher im Nachstehenden vorläufig nur die in alkalischer Lösung erzeugten Azofarbstoffe der neuen Amidonaphtoldisulfosäure beschrieben.

Besonders hervorzuheben ist das vorzügliche Egalisirungsvermögen dieser neuen Farbstoffe, sowie ihre Echtheit gegen Licht und Walke.

Das Verfahren zur Herstellung derselben ist an folgendem Beispiel ersichtlich:

Beispiel I.

Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und Amidonaphtoldisulfosäure.

9,3 kg Anilin werden in 30 kg concentrirter Salzsäure und 100 kg Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit bei Eiskälte versetzt.

Die erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man in eine eiskalte, mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 40 kg amidonaphtoldisulfosaurem Natron einfliessen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach etwa 24 Stunden beendet.

Durch Sättigen der Farbstofflösung mit Kochsalz krystallisirt der Farbstoff in braunen, metallisch glänzenden Nadeln aus. Er färbt Wolle im sauren Bade blaustichig roth.

Bei Verwendung der Diazoverbindungen folgender Amine gelangt man zu nachstehenden Resultaten:

o- und p-Toluidin	blauroth,
o-, m- und p-Xylidin	fuchsinroth,
Cumidin	fuchsinroth,
Sulfanilsäure und p-Toluidinmonosulfosäure	roth,
m-Xylidinmonosulfosäure u. Cumidinmonosulfosäure	blauroth,
Anisidin und Phenetidin	fuchsinroth,
Cresidin	violettroth,
m-Nitranilin	violettroth,
p-Nitranilin und Nitro-p-toluidin	roth,
Amidoazobenzol oder dessen Monosulfosäure	dunkelviolett,
Amidoazotoluol „ „ „	blauviolett,
Amidoazoxylol „ „ „	rothstichiges Blau,
α-Naphtylamin	violettroth,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	violett,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve)	violett,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 65563)	blaustichig Roth,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957)	violett,
β-Naphtylamin	violett,
β-Naphtylamin-α-monosulfosäure	rothviolett,
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	blauviolett,
β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure	rothviolett,
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure	rothviolett,
β-Naphtylamindisulfosäure R	blaustichig Roth,
β-Naphtylamindisulfosäure G	violettroth,
β-Naphtylamindisulfosäure F	blaustichig Roth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen folgender Amine: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, o-Xylidin, m-Xylidin, p-Xylidin, Cumidin, Sulfanilsäure, p-Toluidinmonosulfosäure, m-Xylidinmonosulfosäure, Cumidinmonosulfosäure, Anisidin, Phenetidin, Cresidin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, Nitro-p-toluidin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria), α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve), α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 56563), α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957), β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfo-

säure F mit derjenigen Amidonaphtoldisulfosäure combinirt, welche durch Nitriren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281, darauf folgendes Reduciren der Nitroverbindung und Verschmelzen der so gewonnenen α-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien gewonnen wird.

Nr. 62659. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines gemischten Diazofarbstoffs.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 40954 vom 28. Januar 1886.

Vom 9. September 1891.

In dem Patent Nr. 40954 ist im Beispiel 24. ein rothbrauner Farbstoff beschrieben, welcher durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer) und Naphthionsäure entsteht.

Ersetzt man die Schäffer'sche Säure durch die isomere Bayer'sche β-Naphtol-α-monosulfosäure, so wird ein Farbstoff gebildet, der vor dem oben genannten den Vorzug eines klareren und feurigeren Farbtones bietet, welcher an die Farbstoffe der Fuchsinreihe erinnert.

Das Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes ist das folgende:

18,4 kg Benzidin werden in 60 kg concentrirter Salzsäure und ca. 700 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 14 kg Nitrit diazotirt. Das entstandene Tetrazodiphenylchlorid giebt man zu einer Lösung von 25 kg β-Naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 30 kg Soda in ca. 1000 Liter Wasser; sobald die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, fügt man eine Lösung von 34 kg krystallisirtem Naphthionat zu.

Nach ca. 24stündigem Stehen wird der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch das Patent Nr. 40954 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz und 1 Mol. β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer) entstehende Zwischenproduct mit Naphthionsäure combinirt.

Nr. 62932. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Diazofarbstoffe aus Amidosulfobenzoësäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 59081 vom 21. Mai 1889.

Vom 25. Mai 1889.

Nach dem Patente Nr. 59081 werden äusserst werthvolle Farbstoffe erhalten, wenn man diazotirte m-Amidobenzoësäure mit α-Naphtylamin kuppelt, das so entstandene Amidoazoproduct weiter diazotirt und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren combinirt. Die Farbstoffe des genannten Patentes besitzen die wichtige Eigen-

schaft, dass sie beim Drucken mit Chromsalzen echt fixirt werden können, eignen sich indessen weniger gut zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder von gewöhnlicher Wolle im sauren Bade und entsprechen in dieser Hinsicht den im Patent Nr. 55649 beschriebenen secundären Diazofarbstoffen aus Amido-p-oxybenzoësäure.

Ersetzt man nun die in dem Patente Nr. 59081 verwendete m-Amidobenzoësäure durch Amidosulfobenzoësäure, welche aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren entsteht, so gelangt man durch Kuppeln der Diazoverbindung derselben mit α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren und Combiniren mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu Farbstoffen, welche sich von denen des letztgenannten Patentes in der Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt einer Sulfogruppe unterscheiden, hinsichtlich ihrer tinctoriellen Eigenschaften sich dagegen wesentlich anders verhalten. Dieselben sind im Gegensatz zu den (nicht sulfirten) secundären Diazofarbstoffen aus Amidobenzoësäure, vorwiegend zum Färben von vorgebeizter Wolle, jedoch weniger zum Drucken geeignet.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Producte sei an nachfolgenden Beispielen erläutert.

Beispiel I.

Farbstoff aus Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + α-Naphtylamin.

Man lässt eine 7 kg Nitrit entsprechende Lösung von diazotirter Amidosulfobenzoësäure in eine salzsaure Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin einfliessen. Nach dem Zusatz von essigsaurem Natron ist die Bildung des Zwischenproductes: α-Amidonaphtalinazosulfobenzoësäure, innerhalb kurzer Zeit beendigt. Hierauf wird eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit hinzugefügt und mittelst Salzsäure angesäuert. Die Diazotirung ist nach etwa vier Stunden vollendet, und in Folge ihrer Schwerlöslichkeit scheidet sich die entstandene gelbrothe Diazoverbindung des obigen Zwischenproductes aus. Man filtrirt dieselbe zweckmässig ab, suspendirt sie in Wasser, setzt eine wässerige, salzsaure Auflösung von 14,3 kg α-Naphtylamin hinzu und beschleunigt durch Nachfügen von Natriumacetat die Bildung des neuen Disazoproductes, welche innerhalb kurzer Zeit beendigt ist. Nach dem Uebersättigen mit Alkali wird der Farbstoff in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren und Trocknen isolirt. Derselbe färbt chromgebeizte Wolle rothbraun.

Beispiel II.

Farbstoff aus Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer).

Wird die nach Beispiel I. erhaltene gelbrothe Diazoverbindung des Zwischenproductes (α-Amidonaphtalinazosulfobenzoësäure) in Wasser

suspendirt und in eine mit Soda versetzte wässerige Auflösung von 24,6 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natrium eingetragen, so entsteht ein Farbstoff, welcher, in bekannter Weise isolirt, auf chromgebeizter Wolle gleichfalls ein Rothbraun erzeugt. In der folgenden Tabelle sind die Nuancen zusammengestellt, welche mittelst der neuen Farbstoffe auf chromgebeizter Wolle erzielt werden.

Farbstoff aus:

1. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + α-Naphtylamin färbt rothbraun.
2. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt) färbt braunviolett.
3. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + Phenol färbt gelbroth.
4. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + Salicylsäure färbt gelbbraun.
5. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + β-Naphtol färbt violett.
6. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve) färbt braunviolett.
7. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) färbt rothbraun.
8. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R färbt violett.
9. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776) färbt schwarzviolett.
10. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°) färbt violett.
11. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + 1.8-Dioxynaphtalin färbt grauviolett.
12. Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalinsulfosäure färbt braunschwarz.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 59081 zur Darstellung echter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten m-Amidobenzoësäure hier diejenige Amidosulfobenzoësäure, welche aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren erhalten wird, nach dem Diazotiren mit α-Naphtylamin kuppelt, die erhaltene Amidoazoverbindung weiter disazotirt und auf die folgenden Componenten einwirken lässt, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt), Phenol, Salicylsäure, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtoldisulfosäure R, α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°), 1.8-Dioxynaphtalin, β_1=β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Nr. 62945. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer secundärer Disazofarbstoffe aus Dioxynaphtalindisulfosäure S.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

Vom 27. Juli 1890.

Im Patent Nr. 61707 ist eine Reihe blauer bis schwarzer Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ableiten und durch Combination derselben mit denjenigen Amidoazokörpern erhalten werden, welche bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäuren und deren Homologen oder von α- oder β-Diazonaphtalinsulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen.

Mit grossem Vortheil lassen sich an Stelle der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, Dioxynaphtalindisulfosäuren, besonders die aus der Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien darstellbare Dioxynaphtalindisulfosäure S verwenden.

Die so zu erhaltenden Farbstoffe zeichnen sich gegenüber denjenigen aus der Monosulfosäure durch ihre leichtere Löslichkeit aus, in Folge deren sie langsamer ziehen und gut egalisiren.

Im Vergleich zu den entsprechenden Farbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S sind diejenigen aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S bei weitem grüner, so dass man mit Hülfe der letzteren und bei Anwendung solcher Amidoazoverbindungen, welche durch Combination von Diazonaphtalinsulfosäuren mit α-Naphtylamin entstehen, zu fast rein grünen Azofarbstoffen gelangt.

Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist dasjenige des Hauptpatentes.

Beispiel: Farbstoff aus α-Amidonaphtalin-azonaphtalindisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure S.

30 kg Naphtylamindisulfosäure III (Patent Nr. 41947) werden in bekannter Weise mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt und die erhaltene Diazolösung in eine schwach salzsaure Lösung von 15 kg α-Naphtylamin einfliessen gelassen. Nach kurzem Stehen giebt man zur weiteren Diazotirung eine Lösung von 8 kg Natriumnitrit in 40 Liter Wasser allmälig hinzu und lässt mehrere Stunden stehen. Die Diazoverbindung scheidet sich gallertartig aus und kann durch schwaches Anwärmen in körnigem Zustande erhalten werden. Man filtrirt und trägt dieselbe in eine mit essigsaurem Natrium versetzte Lösung von 36 kg saurem dioxynaphtalindisulfosaurem Natron ein.

Die Farbstoffbildung beginnt alsbald und kann durch gelindes Erwärmen leicht zu Ende geführt werden.

Man erhält so einen Wolle im sauren Bade schön dunkelgrün färbenden Azofarbstoff.

Verwendet man in vorstehendem Beispiel an Stelle der α-Naphtylamindisulfosäure Sulfanilsäure, so erhält man ein Indigblau, mit Disulfanilsäure ein Indigblau, mit Toluidinmonosulfosäure ein grünstichiges Blau, mit β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Patent Nr. 20760) ein bläuliches Grün, mit β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (Patent Nr. 29084) ein stumpfes Grün, mit β-Naphtylamindisulfosäure G ein Blaugrün.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S in dem Verfahren des Patentes Nr. 61707 hier die Dioxynaphtalindisulfosäure S setzt und diese mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper kuppelt, welche durch Combination von diazotirter Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure III (Patent Nr. 41957), β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Patent Nr. 20760), β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (Patent Nr. 29084), β-Naphtylamindisulfosäure G mit α-Naphtylamin entstehen.

Nr. 62947. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunrothen Beizenfarbstoffes.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 25. Januar 1891.

Im Patent Nr. 57525 ist ein neues (2.3)-Dioxynaphtalin beschrieben, welches z. B. beim Erhitzen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R (aus R-Salz und Alkali) mit verdünnter Schwefelsäure auf höhere Temperatur entsteht.

Dieses neue Dioxynaphtalin zeichnet sich nun dadurch aus, dass es, in Farbencomplexe der verschiedensten Art eingeführt, diesen den Charakter von Beizenfarbstoffen verleiht. Dies ist z. B. der Fall bei den Combinationen desselben mit Diazoverbindungen. Die Nuance der aus den Diazoverbindungen der Sulfosäuren und Carbonsäuren des Anilins und der Sulfosäuren des α- und β-Naphtylamins, sowie der Amidosalicylsäuren durch Combination mit (2.3)-Dioxynaphtalin hervorgehenden Farbstoffe schwankt im Allgemeinen von Gelbroth bis Braunroth, auf chromirter oder mit Thonerde gebeizter Wolle gefärbt, geben dieselben bedeutend sattere Färbungen als auf ungebeizter Wolle. Alle diese Producte aber übertrifft an Werth der braunrothe Farbstoff, welcher aus der Combination von Amidoazobenzolmonosulfosäure mit (2.3)-Dioxynaphtalin hervorgeht.

Die Einführung dieser Sulfosäure des Amidoazobenzols in das Farbmolecul übt nämlich die bisher unbekannte Wirkung aus, die beizenfärbende Eigenschaft des Farbstoffes gegenüber den entsprechenden Azofarbstoffen der oben genannten Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren in vortheilhafter Weise zu beeinflussen, insofern als dadurch

die Walkbeständigkeit der Färbungen auf einen den höchsten Anforderungen genügenden Grad gesteigert wird.

Beispiel für die Darstellung dieses Farbstoffes in essigsaurer Lösung.

30 kg amidoazobenzolmonosulfosaures Natron werden in 700 Liter heissem Wasser gelöst, die auf ca. 30° abgekühlte Lösung wird mit 300 kg Eis und 30 Liter 25 procentiger Natriumnitritlösung versetzt.

Die Diazotirung erfolgt durch langsames Eintragen von 80 kg Salzsäure, 25 Proc. HCl enthaltend, welche zuvor mit 200 Liter Wasser verdünnt wurde.

Nach sechsstündigem Rühren wird die so gebildete Diazoverbindung in eine Auflösung von 17 kg (2.3)-Dioxynaphtalin und 100 kg krystallisirtem Natriumacetat in 5000 Liter Wasser und 300 kg Eis eingetragen.

Der Farbstoff scheidet sich in rothen Flocken aus. Nach zweistündigem Rühren wird filtrirt, gepresst und getrocknet. Der neue Farbstoff stellt ein rothbraunes Pulver dar, welches in warmem Wasser sich leicht mit bräunlichrother Farbe löst, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich ist.

Beispiel für die Darstellung desselben Farbstoffes in alkalischer Lösung.

Die aus 30 kg amidoazobenzolmonosulfosaurem Natron nach den obigen Angaben dargestellte Diazoverbindung wird in eine Lösung von 17 kg (2.3)-Dioxynaphtalin und 35 kg calcinirter Soda in 1000 Liter Wasser und 300 kg Eis eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren wird der Farbstoff durch Zusatz von Salz ausgefällt, auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunrothen Beizenfarbstoffes, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der Amidoazobenzolsulfosäure mit (2.3)-Dioxynaphtalin in alkalischer oder essigsaurer Lösung combinirt.

Nr. 63015. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen direct färbenden Diazofarbstoffes aus Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 58681 vom 30. August 1889.

Vom 12. Juli 1891.

Im Patent Nr. 58681 sind Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid bezw. Tetrazoditolylchlorid auf 2 Mol. 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure erhalten werden.

Diese Producte unterscheiden sich in vortheilhafter Weise besonders durch ihre rein blauen Nuancen von denjenigen Farbstoffcombinationen, die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 35341 zuerst aus Tolidin und Naphtolen bezw. deren Sulfosäuren gewonnen worden sind.

Wie die 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure zur Herstellung direct färbender Azofarbstoffe, so kann auch diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure verwendet werden, welche im Patent Nr. 42261 beschrieben ist und am besten durch Verschmelzen der beim Weitersulfiren aus Ebert-Merz'scher $\beta_2\beta_3$-Naphtalindisulfosäure entstehenden Naphtalintrisulfosäure gewonnen wird.

Ausgehend von Ebert-Merz'scher $\beta_2\beta_3$-Naphtalindisulfosäure, lässt sich diese Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch Uebersättigen der Schmelze mit Säuren direct in reiner Form abscheiden, während die aus Naphtalin durch Sulfiren entstehende Naphtalintrisulfosäure beim Verschmelzen ein Gemenge jener Dioxynaphtalinmonosulfosäure mit isomeren Producten liefert und die betreffende Säure erst nach dem Eindampfen der mit Säuren übersättigten Schmelze durch Extraction des hierbei erhaltenen Salzgemisches mittelst Alkohols isolirt werden kann.

Als besonders werthvoll hat sich der durch Combination von Tolidin mit genannter Säure entstehende Farbstoff erwiesen. Seine Darstellung ist im folgenden Beispiel angegeben.

Farbstoff aus Tolidin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

50 kg o-Tolidinsulfat werden in 1000 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure von 21° B. suspendirt und unter Zusatz einer genügenden Menge Eis langsam mit einer Lösung von 22 kg Nitrit in Tetrazoditolylchlorid übergeführt. Die so erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine mit ca. 100 kg kohlensaurem Natron versetzte Lösung von 88 kg des obigen dioxynaphtalinmonosulfosauren Natrons einfliessen. Die Kuppelung vollzieht sich sofort; der gebildete Farbstoff scheidet sich aus, wird abfiltrirt und getrocknet.

Derselbe bildet ein grauschwarzes Pulver, löst sich in Wasser mit rothstichigblauer Farbe und wird aus seinen wässerigen Lösungen in tiefblau gefärbten Flocken abgeschieden.

Beim Vermischen mit Soda, Ammoniak oder Natronlauge schlägt die Farbe der wässerigen Lösungen in eine mehr oder weniger violette um. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rein blauer Farbe, und beim Vermischen dieser schwefelsauren Lösung mit Eis scheidet sich ein feiner blauer Niederschlag aus. Die auf Baumwolle in alkalischem Seifenbade erhaltenen Färbungen besitzen rothstichigblaue Nuancen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen, direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man auf Tetrazo-

o-ditolyl an Stelle der im Patent Nr. 58081 erwähnten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren hier diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure einwirken lässt, welche im Patent Nr. 42261 beschrieben ist.

Nr. 63069. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidoanissäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 55649 vom 21. Mai 1889.

Vom 17. November 1889.

Die Amidoanissäure ist bisher für die Technik ohne Verwendung geblieben. Dieselbe lässt sich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 55649 zur Herstellung secundärer beizenfärbender Farbstoffe mit demselben Effect wie die Amido-p-oxybenzoësäure verwerthen. Vor der letztgenannten Säure, welcher die Amidoanissäure hinsichtlich ihrer chemischen Natur entspricht, hat diese bei der Anwendung des im Patent Nr. 55649 beschriebenen Verfahrens ausserdem den Vortheil voraus, dass die aus ihr erhaltenen Farbstoffe weniger löslich sind und daher eine grössere technische Anwendbarkeit besitzen, als die analogen, von der Amido-p-oxybenzoësäure sich ableitenden Producte.

Zur Darstellung dieser neuen beizenfärbenden Farbstoffe, welche in ihrem sonstigen Verhalten denen des Hauptpatentes entsprechen, lässt man die Diazoverbindung der Anissäure erst auf α-Naphtylamin einwirken, diazotirt den erhaltenen Amidoazofarbstoff und combinirt dieses Diazoproduct darauf mit Aminen, Phenolen, deren Sulfosäuren bezw. Carbonsäuren; man wendet also das gleiche Verfahren an, welches im Hauptpatent beschrieben ist.

Unter den benutzten Farbstoffcomponenten haben sich bis jetzt hauptsächlich die folgenden als besonders werthvoll erwiesen: α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), β-Naphtoldisulfosäure R und Dioxynaphtalinmonosulfosäure G.

Die Farbstoffe selbst gleichen in ihrem Gesammtverhalten denen des Hauptpatentes. Die mittelst derselben auf chromgebeizter Wolle erhaltenen Nuancen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Farbstoff aus	Auf chromgebeizter Wolle
1. Amidoanissäure + α-Naphtylamin + α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	violettschwarz
2. Amidoanissäure + α-Naphtylamin + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	violett
3. Amidoanissäure + α-Naphtylamin + α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	blauschwarz
4. Amidoanissäure + α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R	blaugrau
5. Amidoanissäure + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 40571)	blauschwarz

Beim Drucken unter Verwendung einer chromhaltigen Farbstoffpaste werden nahezu die gleichen Töne erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidoanissäure und α-Naphtylamin, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Verfahren des Hauptpatentes verwendeten Amido-p-oxybenzoësäure hier Amidoanissäure diazotirt, mit α-Naphtylamin kuppelt, den so erhaltenen Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und mit den folgenden Componenten combinirt: α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), β-Naphtoldisulfosäure R und 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Nr. 63074. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes mittelst Benzoyl-1.8-oxynaphtylaminsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patente Nr. 54662 vom 8. Mai 1890.

Vom 22. August 1891.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das im Patent Nr. 55404 beschriebene 1.8-Amidonaphtol erhält man eine 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure, deren Combination mit Benzidin, Tolidin, o-Dianisidin und Diamidostilben blaue substantive Baumwollfarbstoffe von stumpfem Ton und geringem Werth ergeben hat. Führt man dagegen eine Benzoylgruppe in die Säure ein und combinirt sie alsdann mit den genannten Basen, so entstehen prachtvolle blaue Farbstoffe, welche in schwach alkalischem Bade verwendbar sind und somit den Anforderungen der Färbetechnik entsprechen (Patent Nr. 54662).

Wird an Stelle der oben erwähnten Säure die unten näher charakterisirte isomere 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure mit der Tetrazoverbindung von Benzidin und ähnlichen Basen combinirt, so entstehen zwar gleichfalls nur Farbstoffe von stumpfer Nuance, die benzoylirte Säure bedarf jedoch im Gegensatz zu der im Patent Nr. 54662 beschriebenen Benzoyl-1.8-amidonaphtolmonosulfosäure nicht mehr der Anwendung von carboxylirten oder sulfurirten Diphenylbasen, um leicht lösliche Farbstoffe zu bilden, vielmehr liefert die Combination derselben mit Tetrazodiphenyl direct einen blauen Farbstoff, welcher aus schwach alkalischem Bade ohne Zuhülfenahme von Aetzalkali gefärbt werden kann.

Zur Darstellung der neuen Säure, welche im Nachfolgenden als 1.8-Oxynaphtylaminmonosulfosäure bezeichnet ist, wird die nach Angabe des Patentes Nr. 40571 aus Naphtylaminsulfosäure S erhaltene

Naphtylaminsulfosäure mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an Aetzalkali unter Zusatz einer kleinen Menge Wasser bei 200 bis 230° C. verschmolzen, bis eine Probe, im Ueberschuss verdünnter Salzsäure gelöst, eine Zunahme an Oxynaphtylaminmonosulfosäure nicht mehr erkennen lässt.

Nachdem dieser Punkt erreicht ist, wird die erkaltete Schmelze mit etwa 3 Proc. Salzsäure übersättigt, zur Vertreibung der schwefligen Säure aufgekocht und die resultirende Lösung heiss filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten die neue 1.8-Oxynaphtylaminmonosulfosäure in Form von hellgrauen Nadeln.

Man filtrirt, presst und trocknet.

Die neue Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. Die Alkalisalze derselben sind in Wasser sehr leicht löslich; alkalische Lösungen zeigen bläulich grüne Fluorescenz.

Zur Ueberführung in die Benzoylverbindung werden 10 kg feingesiebte 1.8-Oxynaphtylaminmonosulfosäure unter Zusatz von 7 kg calcinirter Soda in 90 Liter Wasser aufgelöst. Die Lösung wird nach dem Abkühlen auf + 5° C. in einer Stunde mit 5,2 kg Benzoylchlorid unter heftigem Schütteln bei einer Maximaltemperatur von + 10° C. allmälig versetzt. Nach dem Eintragen wird das Schütteln während einer Stunde fortgesetzt.

Das so ausgeschiedene hellgraue Natronsalz der neuen Benzoylsäure wird von der Mutterlauge abgesaugt, mit wenig Salzwasser gewaschen, gepresst und getrocknet.

Darstellung des Farbstoffes.

20 kg der nach obiger Vorschrift erhaltenen Benzoylverbindung des 1.8-oxyamidonaphtalinmonosulfosauren Natrons werden unter Zusatz von 15 kg calcinirter Soda in 650 Liter kaltem Wasser gelöst.

Nach Zusatz von 100 kg Eis lässt man in die Mischung eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt ist aus: 4,8 kg Benzidin, 16,5 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 250 Liter Wasser, 50 kg Eis und 3,5 kg Natriumnitrit.

Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang gerührt; hierauf kocht man auf, fällt aus der blauen Lösung den gebildeten Tetrazofarbstoff durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt, presst den Rückstand und trocknet.

Der neue substantive Farbstoff stellt ein dunkelbraunes, schwach bronzeglänzendes Pulver dar.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen, substantiven Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, dass man die im Anspruch des Patentes Nr. 54662 genannten Tetrazoverbindungen der Carboxyl- und Sulfoxylderivate des Diamidodiphenyls durch diejenige

des Diamidodiphenyls selbst und die Benzoylverbindung der im Patent Nr. 54662 näher charakterisirten 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure durch die Benzoylverbindung derjenigen 1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure (1.8-Oxynaphtylaminmonosulfosäure) ersetzt, welche durch Verschmelzen der Naphtylamindisulfosäure S (Patent Nr. 40571) mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200 bis 230° C. entsteht.

Nr. 63104. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 59081 vom 21. Mai 1889.

Vom 28. Januar 1890.

Im Patent Nr. 59081 sind Farbstoffe beschrieben, welche durch Combination von diazotirter m-Amidobenzoësäure mit α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren des so erhaltenen Amidoazofarbstoffes und durch Kuppeln mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren erhalten werden. Diese Farbstoffe unterscheiden sich von den aus Amidosalicylsäure bezw. Amidokresolcarbonsäure darstellbaren Farbstoffen des Patentes Nr. 51504 insofern, als dieselben nur für Druckereizwecke verwendbar sind und ähnlich wie die von der Amido-p-oxybenzoësäure sich ableitenden Farbstoffe des Patentes Nr. 55649 zum Färben sich weniger eignen.

Zu neuen, denjenigen des Patentes Nr. 59081 analogen Farbstoffen gelangt man, wenn man den aus diazotirter m-Amidobenzoësäure und α-Naphtylamin gewonnenen Amidoazofarbstoff nach dem Weiterdiazotiren auf folgende Dioxynaphtalinmonosulfosäuren einwirken lässt: Dioxynaphtalinmonosulfosäure G und R (beide durch Verschmelzen der im Patent Nr. 3229 beschriebenen β-Naphtoldisulfosäuren erhalten), sowie 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure 3. aus der α-Naphtoldisulfosäure 3. des Patentes Nr. 40571.

Ferner lassen sich neue werthvolle, hauptsächlich für Färbereizwecke verwendbare Farbstoffe gewinnen, wenn man, statt wie in dem Verfahren des Patentes Nr. 59081, den Amidoazofarbstoff aus diazotirter m-Amidobenzoësäure und α-Naphtylamin hier denjenigen, welcher bei der Einwirkung von diazotirter m-Amidobenzoësäure auf α-Amido-β-naphtoläther (1.2) entsteht, anwendet.

Die so erhaltenen neuen Farbstoffe, welche zum Theil den in dem Patent Nr. 59081 beschriebenen überlegen sind, besitzen im Allgemeinen die gleichen Eigenschaften und werden auch in gleicher Weise wie diese dargestellt.

Die Nuancen, welche mittelst der neuen Farbstoffe erzielt werden, ergeben sich aus folgenden Tabellen:

	I.		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1	Farbstoff aus α-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin +	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	grauviolett	grauviolett
2		Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	violettroth	schwarzviolett
3		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grauviolett	blauschwarz

Beim Drucken unter Verwendung der Chromlacke erhält man nahezu die gleichen Töne.

	II.		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1	Farbstoff aus m-Amidobenzoësäure + α-Amidoβ-Naphtoläther +	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	blau	blau
2		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	blau	grünlichblau
3		β-Naphtolmonosulfosäure	violett	violettblau
4		β-Naphtol-δ-monosulfosäure	blau	blau
5		α-Naphtoldisulfosäure S	graublau	graublau
6		α-Naphtol-ε-disulfosäure	blau	blau
7		β-Naphtoldisulfosäure R	blau	blau
8		β-Naphtoldisulfosäure F	blau	blau
9		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	blaugrün	dunkelgrün
10		β-Naphtolsulfocarbonsäure	blau	blau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 59081 zur Darstellung echter Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle der in obigem Patente verwendeten $\beta_1=\beta_1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure die aus β-Naphtoldisulfosäure G und R des Patentes Nr. 3229 erhaltenen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R bezw. die 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 verwendet;
2. die diazotirte m-Amidobenzoësäure, statt wie in dem genannten Patent angegeben, mit α-Naphtylamin, hier mit α-Amidoβ-naphtoläther (1.2) combinirt und die so erhaltenen Amidoazofarbstoffe auf folgende Componenten reagiren lässt: α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure S, α-Naphtol-ε-disulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure F, 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, β-Naphtolsulfocarbonsäure.

Nr. 63274. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Diazofarbstoffe für Druck und Färberei.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Fünfter Zusatz zum Patent Nr. 51504 vom 28. März 1889.

Vom 25. Februar 1891.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 60440 (Erster Zusatz zum Patent Nr. 51504) lassen sich Amidosulfosalicylsäure (erhalten aus sulfirter Salicylsäure durch Nitriren und Reduciren) und Amidosulfokresolcarbonsäure (dargestellt aus sulfirter m-Kresolcarbonsäure durch Nitriren und Reduciren) zur Herstellung beizenfärbender Farbstoffe vortheilhaft verwenden, wenn man dieselben diazotirt, mit α-Naphtylamin kuppelt und die so erhaltenen Amidoazoverbindungen nach dem Diazotiren mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt.

In diesem Verfahren kann das an zweiter Stelle verwendete α-Naphtylamin durch den α-Amido-β-naphtoläther (1.2) ersetzt werden. Man gelangt so zu Farbstoffen, welche wie diejenigen des Patentes Nr. 60440 zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder von gewöhnlicher Wolle in saurem Bade und zum Drucken geeignet sind.

Farbstoff aus o-Amidosulfosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoläther (1.2) + β-Naphtol.

Die möglichst concentrirte Lösung der Diazoverbindung der Amidosulfosalicylsäure von 7 kg Nitritgehalt wird mit einer salzsauren Lösung von 20 kg α-Amido-β-naphtoläther (1.2) versetzt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron geht die Kuppelung langsam vor sich; sie wird durch Erwärmen beschleunigt.

Nach mehrstündigem Erwärmen auf 50° C. wird Salzsäure zugesetzt und der erhaltene Farbstoff durch Abfiltriren und Auswaschen gereinigt. Behufs weiterer Diazotirung wird derselbe in Alkali gelöst, mit einer Lösung von 10 kg Natriumnitrit und alsdann unter stetem Umrühren mit Salzsäure versetzt.

Der zuerst gebildete schwarze Niederschlag nimmt allmälig eine rothe Färbung an und nach 27stündigem Stehen ist die Diazotirung vollendet. Man filtrirt die gebildete Diazoverbindung ab und lässt dieselbe in eine mittelst Soda hergestellte alkalische Lösung von 16 kg β-Naphtol einlaufen. Der sofort gebildete Farbstoff färbt Wolle schön grünblau.

Die Nuancen auf gewöhnlicher und chromgebeizter Wolle sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

			Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1.	Farbstoff aus Amidosulfosalicylsäure +	α-Amido-β-naphtoläther + β-Naphtol	blau	blau
2.		α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	blauschwarz	blauschwarz
3.		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	graublau	grünblau
4.		β-Naphtol-β-monosulfosäure	blau	blau
5.		β-Naphtol-δ-monosulfosäure	blauschwarz	blau
6.		β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzp. 216°)	graulich blau	blau
7.	Amidosulfo-m-kresolcarbonsäure +	α-Amido-β-naphtoläther + β-Naphtol	blau	blau
8.		α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	graubraun	blaugrau
9.		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	blau	graulich blau
10.		β-Naphtol-β-monosulfosäure	graulich blau	blau
11.		β-Naphtol-δ-monosulfosäure	blau	blau
12.		β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzp. 216°)	graulich blau	blau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung secundärer Diazofarbstoffe für Druck und Färberei aus Amidosulfosalicylsäure und Amidosulfokresolcarbonsäure, darin bestehend, dass man an Stelle des im Patent Nr. 60440 als mittlere Componenten verwendeten α-Naphtylamins hier α-Amido-β-naphtoläther mit den Diazoverbindungen der genannten beiden Säuren kuppelt und den so erhaltenen Amidoazofarbstoff nach erfolgter Diazotirung mit β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-monosulfosäure oder β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°) combinirt.

Nr. 63304. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Diazofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidophtalsäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 58415 vom 24. Mai 1889.

Vom 28. Januar 1890.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 58415 werden echte Disazofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidophtalsäure erhalten, wenn deren Diazoverbindung mit α-Naphtylamin combinirt, der entstandene Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und dann mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gekuppelt wird.

Ersetzt man nun einerseits in dem Verfahren des genannten Patentes die dort verwendete $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure durch die beim Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren G und R des Patentes Nr. 3229 entstehenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R bezw. durch die beim Verschmelzen der Naphtalindisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 erhaltene 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, so gelangt man zu sehr werthvollen Farbstoffen, welche wie diejenigen des Patentes Nr. 58415 in gleicher Weise verwendbar sind.

Andererseits kann man das α-Naphtylamin in dem Verfahren des letztgenannten Patentes durch α-Amido-β-naphtoläther ersetzen, d. h. zunächst die diazotirte Amidophtalsäure mit diesem Aether gekuppelt werden und nach dem Weiterdiazotiren der so entstandene Amidoazofarbstoff mit den dort angegebenen Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt werden.

Alle diese secundären Diazofarbstoffe, welche α-Amido-β-naphtoläther als mittlere Componente enthalten, zeigen beim Färben die Eigenschaften der direct ziehenden Tetrazofarbstoffe. Das gilt nicht nur für die hier beschriebenen Farbstoffe, sondern in gleicher Weise auch für diejenigen aus Amido-p-oxybenzoësäure (Patent Nr. 62003), für die aus o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure und o-Amido-m-kresolcarbonsäure (Patent Nr. 63104), soweit dieselben α-Amido-β-naphtoläther als mittlere Componenten enthalten.

Die Herstellung dieser Farbstoffe entspricht genau der für die Farbstoffe des Patentes Nr. 58415 beschriebenen. Dabei wird bemerkt, dass, da der α-Amido-β-naphtoläther mit Diazoverbindungen nicht so leicht wie α-Naphtylamin reagirt, zur Bildung des Amidoazofarbstoffes aus genanntem Aether und der diazotirten Amidophtalsäure einige Zeit lang auf etwa 50° erhitzt werden muss und die Kuppelung am besten in essigsaurer Lösung vor sich geht.

Die Eigenschaften dieser neuen Farbstoffe sind im Allgemeinen die gleichen wie die der Farbstoffe in dem Patente Nr. 58415.

Die Nuancen, welche man beim Färben und Drucken mit den neuen Farbstoffen erzielt, sind in nachstehenden Tabellen enthalten:

	I.		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1.	Farbstoff aus Amidophtalsäure + α-Naphtylamin +	Dioxynaphtalinmonosulfosäure G	blauschwarz	blauschwarz
2.		Dioxynaphtalinmonosulfosäure R	violettschwarz	violettschwarz
3.		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	blauschwarz	blauschwarz

Diese drei Farbstoffe liefern beim Drucken mittelst der Chromlacke nahezu die gleichen Töne.

	II.		Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
1.	Farbstoff aus Amidophtalsäure + α-Amido-β-naphtoläther (1.2) +	α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther) . .	blau	blau
2.		α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	blau	grünlich blau
3.		β-Naphtol-β-monosulfosäure .	violett	blauviolett
4.		β-Naphtol-δ-monosulfosäure .	blauviolett	blauviolett
5.		α-Naphtoldisulfosäure S . .	blau	grünblau
6.		α-Naphtol-ε-disulfosäure . .	grünlich blau	blau
7.		β-Naphtoldisulfosäure R . .	blauschwarz	grünlich blau
8.		β-Naphtoldisulfosäure F . .	blau	blauviolett
9.		1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	grünschwarz	dunkelgrün
10.		β-Naphtolsulfocarbonsäure .	blau	blau

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidophtalsäure, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes:

1. die dort als Componente verwendete $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure durch die aus den β-Naphtoldisulfosäuren G und R des Patentes Nr. 3229 beim Verschmelzen mit Alkalien darstellbaren Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R bezw. durch die auf gleichem Wege aus der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 entstehende 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ersetzt;
2. die Diazoverbindung von Amidophtalsäure statt, wie in dem Patente Nr. 58415 angegeben, auf α-Naphtylamin hier auf α-Amido-β-naphtoläther (1.2) einwirken lässt und den so erhaltenen Amidoazofarbstoff nach erfolgter Diazotirung weiter mit folgenden Componenten kuppelt:

   α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure S, α-Naphtol-ε-disulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure γ, 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S oder β-Naphtolsulfocarbonsäure.

Nr. 63477. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Wolle und Seide grau bis schwarz färbenden Azofarbstoffen.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 5. Juli 1890.

Die Darstellung violetter und violettschwarzer Azofarbstoffe aus den Amidoazokörpern, welche bei der Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, ist bereits in einer Reihe von Patent-

schriften niedergelegt. So entstehen schwarze Farbstoffe, wenn nach den Patenten Nr. 39029, 40977 und 45994 die Diazoverbindungen von Amidoazokörpern aus α-Naphtylamin mit α- und β-Naphtol bezw. deren Mono- und Disulfosäuren, nach Patent Nr. 42992 mit Phenylendiamin und Resorcin, nach den Patenten Nr. 48924 und 49808 mit Phenyl-α-naphtylamin und p-Tolyl-α-naphtylamin combinirt werden.

Die vorliegende Erfindung bezweckt nun die Herstellung einer Reihe grau bis tiefschwarz färbender Azofarbstoffe aus den bis jetzt in der Technik noch nicht zur Verwendung gelangten monoalkylirten Substitutionsproducten des β-Naphtylamins, indem diese letzteren condensirt werden mit den Diazoderivaten derjenigen Amidoazonaphtalinsulfosäuren, welche bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalindisulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen.

Von den secundären Derivaten des β-Naphtylamins kommen hierbei in Betracht das Monomethyl-β-naphtylamin, Monoäthyl-β-naphtylamin, Monobutyl-β-naphtylamin, Monoamyl-β-naphtylamin.

Die neuen Farbstoffe aus diesen Basen zeichnen sich vor den entsprechenden Derivaten des α- und β-Naphtols sowohl durch ihren dunkleren Ton, als durch eine bedeutend grössere Färbekraft aus.

Es erscheint dabei bemerkenswerth, dass die Erzeugung schwarzer Farbstoffe in vorliegendem Verfahren nicht in der Verwendung von Alkylderivaten des β-Naphtylamins überhaupt beruht, sondern eine specifische Reaction nur der monoalkylirten Substitutionsproducte bildet, indem die tertiären Basen, wie Dimethyl-β-naphtylamin, Diäthyl-β-naphtylamin etc., zu rothen, von den Farbstoffen vorliegender Erfindung durchaus verschiedenen und ganz werthlosen Producten führen.

Bei Verwendung von Monoäthyl-β-naphtylamin bezw. Monomethyl-β-naphtylamin entstehen Farbstoffe, die Wolle tiefschwarz färben und die sich von den im Handel befindlichen ähnlichen Producten, wie Naphtolschwarz, Naphtylaminschwarz etc., durch ihre tiefschwarze Nuance, eine bedeutend grössere Färbekraft, sowie namentlich dadurch unterscheiden, dass sie in Form ihrer Natronsalze ungebeizte Baumwolle im Glaubersalzbade kräftig grau in der Nuance der Induline anfärben.

Die Farbstoffe aus den kohlenstoffreicheren Substitutionsproducten des β-Naphtylamins, wie das Monoamyl-β-naphtylamin, zeigen keine Verwandtschaft mehr zur ungebeizten Baumwolle, färben jedoch Wolle im essigsäurehaltigen Bade grauschwarz mit einem Stich in olivengrün.

Beispiel I.

35 kg α-naphtylamindisulfosaures Natron des Patentes Nr. 41957 oder des Gemisches, wie es durch Sulfiren von α-Naphtylamin oder dessen Monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure erhalten wird, werden mit 35 kg concentrirter Salzsäure und 7 kg Nitrit in der üblichen Weise diazotirt und mit 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin

combinirt. Der hierbei entstehende Amidoazokörper wird durch Zusatz von 11 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit in bekannter Weise in sein Diazoderivat übergeführt und zu einer abgekühlten Auflösung von 17,5 kg Monoäthyl-β-naphtylamin in 15 kg Salzsäure hinzugefügt. Wird nun der Mischung so viel Natriumacetat zugesetzt, um die überschüssige Salzsäure zu binden, so findet in kurzer Zeit die Bildung des schwarzen Farbstoffes statt. Man lässt 12 Stunden stehen, wärmt dann auf, fällt den Farbstoff mit Kochsalz, presst und trocknet.

Der Farbstoff bildet ein schwarzes, in Wasser leicht mit grauschwarzer Farbe lösliches Pulver. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Glaubersalzbade sattgrau. Auf Wolle und Seide erzeugt er im essigsäurehaltigen Bade ein tiefes Schwarz, in hellen Nuancen Grau.

Ein ähnlicher Farbstoff wird erhalten, wenn an Stelle des Monoäthyl-β-naphtylamins 16 kg Monomethyl-β-naphtylamin verwendet werden.

Beispiel II.

Zur Darstellung eines grauschwarzen Farbstoffes aus Monoamyl-β-naphtylamin wird die nach Beispiel I. dargestellte Diazoverbindung der Amidoazonaphtalindisulfosäure mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt und in die alkoholische Lösung von 21,5 kg Monoamyl-β-naphtylamin eingetragen. Nach 24 stündigem Stehen ist die Farbstoffbildung beendet. Man neutralisirt hierauf mit Soda, destillirt den Alkohol ab, zieht den rückständigen Farbstoff mit Wasser aus, fällt mit Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet.

Der Farbstoff wird auf diese Weise in Form eines schwarzen, in Wasser leicht löslichen Pulvers erhalten. Er färbt Wolle im essigsäurehaltenden Bade grauschwarz mit einem Stich olivengrün, zeigt jedoch im Gegensatz zu den im vorigen Beispiel beschriebenen Farbstoffen nur eine geringe Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwollfaser.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Wolle und Seide grau bis tief schwarz färbenden Azofarbstoffen, bestehend in der Condensation von Monoäthyl-β-naphtylamin, Monomethyl-β-naphtylamin, Monoamyl-β-naphtylamin mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper, welche bei der Einwirkung von salzsaurem α-Naphtylamin auf die Diazoverbindung der α-Naphtylamindisulfosäure von Dahl (Patent Nr. 41957) erhalten werden.

Nr. 63507. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von 1 Aeq. Diamido-α-naphtalindisulfosäure mit 1 oder 2 Aeq. p-Nitrodiazobenzol.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 27. März 1891.

Die Diamido-α-naphtalinsulfosäure, welche durch Dinitrirung und Reduction aus der Ebert und Merz'schen α-Naphtalindisulfosäure

erhalten wird, zeigt im Gegensatz zu den bisher durch Reduction basischer Azofarben dargestellten isomeren Säuren die Fähigkeit, sich mit Diazokörpern zu verbinden. Es gelingt sogar, zwei Azogruppen einzuführen und auf diese Weise basische primäre Diazofarben darzustellen, welche in der Naphtalinreihe bisher nicht bekannt waren. Von technischem Werthe sind namentlich der violette und der blauschwarze Farbstoff, welche aus 1 bezw. 2 Aeq. p-Nitrodiazobenzol und 1 Aeq. der Diamido-α-säure entstehen.

Diese Combinationen zeigen das bekannte Egalisirungsvermögen der Nitrodiazobenzolderivate in hohem Grade. Da ein vollkommen gleichmässiges Färben bei schwarzen Azofarben in hellen Nuancen noch nicht erreicht ist, so liegt hierin ein wesentlicher Fortschritt. Die Farbstoffe lassen sich ferner vorzüglich auf chromgebeizter Wolle fixiren und zeigen hervorragende Intensität.

Beispiel I.

13,5 kg p-Nitranilin werden diazotirt und zu der mit 50 kg Salzsäure angesäuerten Lösung von 32 kg Diamido-α-säure in 3000 Liter Wasser hinzugegeben. Nach ca. einer Stunde ist die Farbstoffbildung beendet. Man salzt aus, ohne zu neutralisiren. Der Farbstoff färbt Wolle violettroth.

Beispiel II.

13,5 kg Nitranilin werden diazotirt und zu einer Lösung von 16 kg Diamido-α-säure und 54 kg essigsaurem Natron in 5000 Liter Wasser hinzugegeben. Nach zwei Stunden ist die Diazoverbindung verbraucht. Man fällt mit Salz aus. Der Farbstoff färbt Wolle blauschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von 1 Aeq. Diamido-α-naphtalindisulfosäure mit 1 oder 2 Aeq. p-Nitrodiazobenzol.

Nr. 63567. Cl. 22. Verfahren zur Ueberführung der Diazofarbstoffe aus Azoxyanilin in Trisazofarbstoffe, welche sich vom Diamidooxyazobenzol ableiten.

Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris.

Vom 12. Juli 1891.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass die Azoxyfarbstoffe, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, eine Umwandlung erleiden, welche ihre Eigenschaften als Farbstoffe und ihre Löslichkeitsverhältnisse bedeutend verändert.

Wie weiter unten bewiesen wird, findet hier eine Umlagerung

statt, ähnlich der aus Azoxybenzol durch Wallach und Belli und der aus Azoxy-o-toluidin durch Limpricht beobachteten.

Die neuen Farbstoffe stammen von einem Oxyazoamin ab.

Beispiel I.

Von dem unter dem Namen St. Denis-Roth in den Handel kommenden Farbstoff aus m-Azoxyanilin und (1.4)-Naphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 44045 und Nr. 56456) wird ein Gewichtstheil mit 4 Thln. englischer Schwefelsäure gemischt, wobei jede merkliche Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Nachdem der Farbstoff in der Säure gleichmässig vertheilt ist, wird das Gemisch auf 40 bis 100° erhitzt. Nach vier bis zehn Stunden ist die Umwandlung erfolgt. Die Masse wird in die zehnfache Menge Wasser gegossen, der ausgefällte Farbstoff auf Filtern gesammelt, gewaschen, durch Zusatz von Natronlauge oder kohlensaurem Natron in wasserlösliches Natronsalz verwandelt und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff unterscheidet sich von dem ursprünglichen durch eine viel grössere Löslichkeit in Alkalien.

Dass er aber nicht durch Sulfurirung entstanden ist, sondern durch Umlagerung, wird dadurch bewiesen, dass er identisch ist mit demjenigen, der durch Combination der Diazoverbindung von Oxyazo-o-anilin mit α-Naphtol-α-sulfosäure erhalten wird.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem und in alkalischem Bade feurig roth.

Beispiel II.

Der Farbstoff aus p-Azoxyanilin und β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) wird, wie oben angegeben, in 4 Thln. englischer Schwefelsäure vertheilt und fünf Stunden lang auf 60° C. erhitzt, worauf die Masse in Wasser gegossen wird.

Der so erhaltene rohe Farbstoff wird in kochendem Wasser gelöst und auf je 1 Liter Wasser 10 g kohlensaures Natron zugegeben. Auf diese Weise wird ein blauer Farbstoff abgeschieden, während in der Mutterlauge ein rothblauer Farbstoff in Lösung bleibt. Letzterer wird mit Kochsalz ausgefällt.

Der blaue Farbstoff besitzt eine viel reinere Farbe als der ursprüngliche. Weder er noch der gleichzeitig entstehende rothblaue sind durch Sulfurirung entstanden.

Wird nämlich p-Azoxyanilin für sich mit Schwefelsäure behandelt, so bilden sich gleichzeitig zwei in Alkalien lösliche Amine, die nicht sulfurirt sind. Werden dieselben diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) gepaart, so bildet der eine einen blauen, der andere einen blaurothen Farbstoff, die mit den oben beschriebenen identisch sind.

Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade.

Nach demselben Verfahren werden aus m-Azoxyanilin, m-Azoxy-o-toluidin oder m-Azoxy-p-toluidin und β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Naphthionsäure (Piria) oder Naphtolsulfosäure Azofarbstoffe dargestellt, welche orangeroth sind.

Die ebenfalls nach demselben Verfahren dargestellten Azokörper aus p-Azoxyanilin und β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Naphthionsäure (Piria) oder α-Naphtol-α-sulfosäure bilden rothblaue bis blaue Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen, welche sich vom Diamidooxyazobenzol bezw. seinen Homologen ableiten, durch Behandlung derjenigen Disazofarbstoffe mit concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 40 und 100° C., welche durch Paarung von:

m-Azoxyanilin, m-Azoxy-o-toluidin, m-Azoxy-p-toluidin bezw. p-Azoxyanilin als Diazokörper mit β-Naphtol-disulfosäure (R-Salz), α-Naphtylamin-sulfosäure (Piria) bezw. der entsprechenden α-Naphtol-α-sulfosäure oder aus

m-Nitranilin, m-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin bezw. p-Nitranilin nach Diazotirung und Paarung mit den oben genannten Naphtol- und Naphtylamin-sulfosäuren mit nachheriger Reduction nach dem durch Patent Nr. 56456 geschützten Verfahren entstehen.

Nr. 63597. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauen direct färbenden Disazofarbstoffes aus Dianisidin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 57166 vom 20. August 1889.

Vom 14. Juli 1891.

Im Patente Nr. 57166 sind blaue Azofarbstoffe beschrieben, welche bei der Einwirkung von Tetrazodiphenoläthern auf Dioxynaphtalinmonosulfosäuren entstehen. Von letzteren Säuren werden diejenigen verwendet, welche beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) und der β-Naphtoldisulfosäure F (Patent Nr. 44079) mit Alkalien entstehen. Die nach dem Verfahren erstgenannten Patentes gewonnenen Farbstoffe sind denjenigen analog, welche den Gegenstand des Patentes Nr. 53567 bilden und aus Tetrazodiphenoläthern durch Combiniren mit den Dioxynaphtalinmonosulfosäuren R und G dargestellt werden.

Für derartige Farbstoffcombinationen lässt sich auch diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure vortheilhaft verwenden, welche im Patent Nr. 42261 beschrieben worden ist und welche am besten unter Verwendung von Ebert-Merz'scher Naphtalindisulfosäure durch Weitersulfiren und Verschmelzen der erhaltenen Trisulfosäuren gewonnen wird.

Die so entstandene Dioxynaphtalinmonosulfosäure lässt sich durch Uebersättigen der Schmelze mit Säuren direct in reiner Form abscheiden, während die aus Naphtalin durch Sulfiren entstehende Naphtalintrisulfosäure beim Verschmelzen ein Gemenge jener genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure mit isomeren Producten liefert und die betreffende Säure in reiner Form nur durch Extraction mittelst Alkohol aus dem Salzgemisch isolirt werden kann, welches beim Eindampfen der mit Säuren übersättigten Schmelze hinterbleibt.

Technischen Werth beansprucht besonders der einfachste Repräsentant dieser Reihe, nämlich der aus Dianisidin durch Kuppeln mit obiger Dioxynaphtalinmonosulfosäure gewonnene Farbstoff.

Zur Darstellung dieses neuen Farbstoffes lässt man eine 14 kg Nitrit entsprechende wässerige Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenoldimethyläther langsam unter Umrühren in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 73 kg dioxynaphtalinsulfosaurem Natron einfliessen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist innerhalb kurzer Zeit beendigt. Der Farbstoff scheidet sich direct aus und lässt sich durch Abfiltriren, Abpressen und Trocknen in bekannter Weise isoliren.

Derselbe besitzt nach dem Pulverisiren Olivfarbe. In vielem Wasser löst er sich mit rein blauer Farbe und aus seinen wässerigen Lösungen wird durch concentrirte Salzsäure ein tiefblau gefärbter flockiger Niederschlag ausgeschieden. Während Soda und Ammoniak in der wässerigen Lösung des Farbstoffes kaum eine Aenderung der Nuance hervorrufen, schlägt die Farbe der Lösung auf Zusatz von Natronlauge in eine violette um. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünlichblauer Farbe und beim Vermischen der so entstehenden schwefelsauren Lösung mit Eiswasser fällt ein tiefblau gefärbter, flockiger Niederschlag aus. Der Farbstoff färbt Baumwolle in alkalischem Seifenbade rein blau an.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen, direct färbenden Disazofarbstoffes aus Dianisidin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure, darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 38802 Tetrazodiphenoldimethyläther anstatt mit den im Verfahren des Hauptpatentes verwendeten Sulfosäuren mit derjenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäure kuppelt, welche in dem Patente Nr. 42261 beschrieben ist.

Nr. 63951. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 20. October 1888.

Das bei 107° schmelzende Dehydrothioxylidin, welches durch Erhitzen von Amido-m-xylol ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) mit Schwefel

entsteht (vergl. Ber. 22, 582), lässt sich durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung überführen, welche sich mit der α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776) zu einem blaurothen Azofarbstoff combiniren lässt, welcher Baumwolle direct färbt.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man z. B. in folgender Weise:

16 kg schwefelsaures Dehydrothio-m-xylidin werden in 120 kg Salzsäure von 12° B. gelöst. In diese Auflösung lässt man eine Lösung von $3^1/_2$ kg Natriumnitrit in 25 Liter Wasser einlaufen und verdünnt sodann mit Wasser bis auf 900 Liter. Die so erhaltene Diazoverbindung lässt man hierauf in eine Auflösung von 17,4 kg α-naphtol-ε-disulfosaurem Natron und 90 kg Natronlauge (von 40° B.) in 560 Liter Wasser einlaufen. Nach 12stündigem Stehen wird filtrirt und sodann der Rückstand in 4500 Liter Wasser gelöst. Die überschüssige Natronlauge wird durch Salzsäure abgestumpft, 4 kg Alaun zugegeben und einige Zeit gekocht. Darauf setzt man 5 kg starke Ammoniaklösung hinzu, kocht einige Zeit, lässt absitzen und filtrirt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff durch Zusatz von 1000 Liter Salzwasser niedergeschlagen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle direct blauroth (in zarten Tönen rosa) und zeichnet sich durch eine grosse Beständigkeit gegen Licht, Seife und Säure aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man die aus Dehydrothio-m-xylidin (Schmelzpunkt 107°) erhaltene Diazoverbindung mit α-Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776) combinirt.

Nr. 63952. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender gemischter Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 38802 vom 19. November 1885.

Vom 17. September 1889.

In der Patentschrift Nr. 40247 ist eine Reihe sogenannter gemischter, sich von den Diamidodiphenoläthern ableitender Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther zunächst auf 1 Mol. irgend eines Amins oder Phenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren und dann auf 1 Mol. irgend eines anderen Amins oder Phenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren entstehen. Unter den Phenolen und Sulfosäuren sind dort auch die Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren genannt.

In den Patenten Nr. 53567, 56500 und 57166 sind ferner werthvolle blaue Farbstoffe beschrieben, welche nach dem Verfahren des Patentes Nr. 38802 durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther bezw. der Aether des Tetrazomonooxydiphenyls oder Tetrazomonooxyphenyltolyls auf 2 Mol. von Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, und zwar auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R, sowie auf die durch Verschmelzen der Naphtoldisulfosäuren der Patente Nr. 40571 und 44079 zu erhaltenden entstehen.

Diese Dioxynaphtalinmonosulfosäuren lassen sich in vorzüglicher Weise an Stelle der im Patent Nr. 40247 verwendeten Dioxynaphtalinsulfosäuren zur Darstellung sogenannter gemischter Farbstoffe verwerthen.

Die werthvollsten Farbstoffe sind auch hier die mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571) hergestellten, da sich dieselben sowohl durch ihre Klarheit und Lichtechtheit als auch durch die zum Theil grünblauen Nuancen auszeichnen und in dieser Hinsicht gegenüber den Farbstoffen des Patentes Nr. 57166 nicht unwesentliche technische Effecte aufweisen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe ist im Allgemeinen das übliche, wie es in dem Patent Nr. 40247 angegeben, durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther auf 1 Mol. der Dioxynaphtalinmonosulfosäure in essigsaurer Lösung; es bildet sich ein Zwischenproduct, das allmälig in die essigsaure Lösung eines Amins bezw. in die alkalische Lösung eines Phenols eingetragen wird. Man kann auch in umgekehrter Weise verfahren, indem man zunächst Zwischenproducte mit den Phenolen oder Aminen herstellt und diese in eine essigsaure oder alkalische Lösung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einlaufen lässt. Die Farbstoffe bilden sich sofort und werden, falls sie sich nicht schon unlöslich abscheiden, ausgesalzen und abfiltrirt.

Beispiel I.

Farbstoff aus Dianisidin + 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S + β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer).

Eine 14 kg Nitrit entsprechende, in bekannter Weise erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung von Dianisidin (1 Mol.) wird unter Umrühren zu einer kalten, mit Natriumacetat versetzten schwach essigsauren Auflösung von 26,2 kg 1.8-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron (1 Mol.) zugegeben. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendigt ist, wird das Gemisch in eine sodaalkalische Lösung von 24,6 kg β-naphtolmonosulfosaurem Natron (1 Mol.) eingetragen. Nach ca. 24stündigem Stehen ist die Umsetzung vollendet. Der Farbstoff, welcher direct ausfällt, färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade rein blau an.

Beispiel II.

Farbstoff aus Dianisidin + 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S + β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner).

Wird das nach Beispiel I. erhaltene Zwischenproduct in eine durch Zusatz von Essigsäure schwach angesäuerte, mit Natriumacetat versetzte Auflösung von 24,5 kg (1 Mol.) β-naphtylaminmonosulfosaurem Natron eingetragen, so resultirt nach dem Alkalischmachen und Aufkochen ein Farbstoff, welcher Baumwolle in blauvioletten Tönen anfärbt.

Beispiel III.

Farbstoff aus Dianisidin + α-Naphtolmonosulfosäure (Piria) + 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

Lässt man die wässerige, 14 kg Nitrit entsprechende Auflösung der Tetrazoverbindung von Dianisidin in eine sodaalkalische Lösung von 24,6 kg α-naphtolmonosulfosaurem Natrium (1 Mol.) einlaufen, so findet rasch die Bildung des Zwischenproductes statt, welche innerhalb kurzer Zeit beendigt ist. Man trägt das Gemisch dann in eine mit Natriumacetat versetzte, schwach essigsaure Auflösung von 26,2 kg 1.8-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natrium ein. Der resultirende Farbstoff, dessen Bildung innerhalb einiger Stunden vollendet ist und der in üblicher Weise isolirt wird, färbt Baumwolle in alkalischem Seifenbade blauviolett.

Die aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther durch Kuppeln mit 1 Mol. 1.8-dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natrium entstehenden Zwischenproducte liefern durch Combiniren mit den nachstehenden Componenten die folgenden Nuancen:

m-Sulfanilsäure	Blau,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	Blauviolett,
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve)	Blauviolett,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957)	Violettblau,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	Blauviolett,
β-Naphtylaminmonosulfosäure F	Blauviolett,
β-Naphtylamindisulfosäure R	Violettblau,
β-Naphtylamindisulfosäure G	Blau,
β-Naphtylamindisulfosäure F	Violettblau,
Phenol	stumpfes Grün,
Resorcin	Violettbraun,
Salicylsäure	stumpfes Grün,
o-Oxy-p-toluylsäure	stumpfes Dunkelgrün,
2.6-Dioxynaphtalin	Blau,
α-Naphtolcarbonsäure	Violettschwarz,
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	Blau,
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	Blau,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	grünstichiges Blau,

α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	grünstichiges Blau,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) . . .	Blau,
β-Naphtolmonosulfosäure F	Blau,
β-Naphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 18027)	Blau,
β-Naphtoldisulfosäure R	grünstichiges Blau,
β-Naphtoldisulfosäure G	grünstichiges Blau,
β-Naphtoldisulfosäure F	Grünblau.

Die gleichen Nuancen werden erzielt, wenn 1 Mol. Tetrazodiphenoläther zunächst mit 1 Mol. der vorgenannten Verbindungen gekuppelt wird und die so erhaltenen Zwischenproducte mit der 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S combinirt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung direct färbender gemischter Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern, bei welchen eine Componente die (1.8)-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure ist, darin bestehend, dass man nach dem durch das Patent Nr. 38802 und dessen ersten Zusatz Nr. 40247 geschützten Verfahren:

a) 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. der 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S combinirt und die so entstandenen Zwischenproducte auf die nachstehenden Verbindungen einwirken lässt: m-Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria), α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve), α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957), α-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner), α-Naphtylaminmonosulfosäure F, β-Naphtylaminmonosulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure F, β-Naphtylamindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, o-Oxy-p-toluylsäure, 2.6-Dioxynaphtalin, α-Naphtolcarbonsäure, α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776), α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtolmonosulfosäure F, β-Naphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 18027), β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G, β-Naphtoldisulfosäure F;

b) umgekehrt 1 Mol. Tetrazodiphenoläther zunächst mit 1 Mol. der im Anspruch a) genannten Verbindungen combinirt und die so entstandenen Zwischenproducte mit 1 Mol. 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S kuppelt.

Nr. 64017. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 54116 vom 25. October 1889.

Vom 20. November 1890.

In dem Patente Nr. 54116 und dessen erstem Zusatze, dem Patente Nr. 58618, sind fuchsinrothe Azofarbstoffe beschrieben, welche durch

Combination einfacher Diazoverbindungen der Benzolreihe mit der 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S, bezw. 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S entstehen.

Das Verfahren dieser Patente lässt sich mit Vortheil noch auf einige andere Diazoverbindungen ausdehnen, namentlich auf diejenigen aus p-Phenetidin, m-Xylidinmonosulfosäure, ψ-Cumidinsulfosäure, p-Amidophenoläther-o-monosulfosäure und Disulfosäure.

Die Darstellung der neuen Farbstoffe geschieht nach dem Verfahren des Haupt- und ersten Zusatzpatentes (Nr. 54116 und 58618).

Beispiel:

Farbstoff aus p-Phenetidin + 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

17,4 kg salzsaures p-Phenetidin werden unter Zusatz von 15 kg concentrirter Salzsäure in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 35 Liter Wasser bei Eiskälte diazotirt.

Die erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine mit 40 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 30 kg 1.8-dioxynaphtalin-α-monosulfosauren Natrons einfliessen. Der Farbstoff bildet sich alsbald; er wird filtrirt und gepresst und färbt Wolle in saurem Bade blauroth, aber in etwas rötheren Tönen als der entsprechende Farbstoff des Hauptpatentes aus Anisidin.

Ersetzt man im obigen Beispiel das diazotirte p-Phenetidin durch die anderen genannten Diazoverbindungen und verwendet man an Stelle der 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure auch die 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure, so erhält man folgende Resultate:

Farbstoff aus der Diazoverbindung von	+ 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	+ 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S
p-Phenetidin	blauroth	blauroth
m-Xylidinmonosulfosäure	blauroth	blauroth
ψ-Cumidinmonosulfosäure	fuchsinroth	fuchsinroth
p-Amidophenoläther-o-monosulfosäure	fuchsinroth	fuchsinroth
Disulfanilsäure	blauroth	blauroth

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von fuchsinrothen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem Verfahren des Hauptpatentes und des ersten Zusatzes benutzten Diazoverbindungen hier diejenigen aus p-Phenetidin, m-Xylidinmonosulfosäure, ψ-Cumidinmonosulfosäure, p-Amidophenoläther-o-monosulfosäure oder Disulfanilsäure auf 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S einwirken lässt.

Nr. 64065. Cl. 8. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 57484 vom 31. März 1889.

Vom 31. December 1889.

Die nach dem zweiten Zusatze zum Patente Nr. 57484 aus der δ-Naphtolsulfamidsulfosäure dargestellten Azofarbstoffe, welche kurz als solche der Serie A. bezeichnet wurden, besitzen, wie die nach dem Hauptpatente Nr. 57484 selbst gewonnenen Farbstoffe, die Eigenschaft, durch Soda einerseits, durch concentrirte Schwefelsäure andererseits in zwei weitere Classen von Farbstoffen übergeführt zu werden, welche als Farbstoffe der Serie B. (durch Soda etc.) und der Serie C. (durch concentrirte Schwefelsäure) bezeichnet werden. Die Umwandlungen vollziehen sich unter den gleichen Bedingungen oder sehr ähnlichen, wie sie für die Farbstoffe des Patentes Nr. 57484 gelten und im Patente Nr. 57907 präcisirt sind, sie sind meist von analogen Veränderungen der Farbe der Lösungen begleitet.

Die Farbstoffe der Serie B. enthalten noch das von der Sulfamidsulfosäure herrührende Stickstoffatom. Sie sind in Wasser, zumal bei Gegenwart von etwas Soda, sehr leicht löslich und theilweise nur schwer aussalzbar, wogegen sie durch Zusatz von Säure und eventuell noch Kochsalz aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden werden. Die alkalischen Lösungen sind von weit gelberer, die sauren Lösungen von blauerer oder braunerer Nuance als jene der Serie A.; Wolle wird in saurem Bade mit blaueren oder brauneren, bezw. graueren Tönen angefärbt als durch letztere. Die braunen Töne finden sich insbesondere bei den sich von den Naphtylaminen und der Naphthionsäure ableitenden Farbstoffen. Die Farbstoffe der Serie C. sind fast alle sehr leicht löslich in Wasser. Ihre Nuance ist meist eine gelbere, bezw. röthere und oft klarere als jene der ursprünglichen Farbstoffe, hingegen ist der sich vom α-Naphtylamin ableitende der Serie C. blauer als jener der Serie A.

Die Tabelle a. f. S. diene zur genaueren Charakterisirung der Farbstoffe.

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt nach den in dem Patente Nr. 57907 gegebenen Vorschriften, indem man die in diesen verwendeten Combinationen der ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure durch diejenigen der δ-Naphtolsulfamidsulfosäure ersetzt. Es hat sich als geeignet erwiesen, die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure nicht durch Erwärmen zu unterstützen, sondern etwa 12 bis 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen zu lassen; das Ende der Reaction erkennt man besser, als an der im Patent Nr. 57907 erwähnten Farbenänderung, daran, dass eine Probe der concentrirten schwefelsauren

Lösung nach dem Uebersättigen mit Sodalösung beim Aufkochen mit letzterer keine Farbenänderung mehr zeigt.

Serie B.

Azofarbstoffe der δ-Naphtolsulfamidsulfosäure, sich ableitend von	(Mit Soda umgelagerte Farbstoffe)		
	Färbung von Wolle in saurem Bade (1 proc.)	Farbe der schwach ammoniakalischen Lösung	Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure
Anilin	orangebraun	röthlichgelb	orangeroth
o-Toluidin	bräunlichroth	„	scharlachroth
p-Toluidin	röthlichbraun	„	roth
m-Xylidin	gelbl. Bordeaux	„	bläuliches Roth
ψ-Cumidin	bordeaux	„	fuchsinroth
α-Naphtylamin	braun	gelborange	blau
β-Naphtylamin	kastanienbraun	gelborange	rothviolett
Naphthionsäure	röthlichbraun	orange	violettblau
Amidoazobenzol	rothbraun	braunroth	schmutzig blauviolett
Benzidin	grauschwarz	gelblichroth	blau
Diamidostilben	grauschwarz	bräunlichroth	blau

Serie C.

Azofarbstoffe der δ-Naphtolsulfamidsulfosäure, sich ableitend von	(Mit conc. Schwefelsäure umgelagerte Farbstoffe)		
	Färbung von Wolle in saurem Bade (1 proc.)	Farbe der schwach ammoniakalischen Lösung	Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure
Anilin	röthlichorange	blaues Ponceau	orange
o-Toluidin	orange	ponceau	orangeroth
p-Toluidin	gelbes Ponceau	ponceau	roth
m-Xylidin	gelbl. Ponceau	gelbliches Roth	bläuliches Roth
ψ-Cumidin	ponceau	ponceau	fuchsinroth
α-Naphtylamin	violettbraun	rubinroth	violettes Blau
β-Naphtylamin	cochenilleroth	blauroth	violettroth
Naphthionsäure	blaues Ponceau	violettroth	rothviolett
Amidoazobenzol	blauroth	violettblau	schmutzig violett
Benzidin	violett	„	blau
Diamidostilben	violettblau	„	violettblau

Patentansprüche:

1. Das durch Anspruch 2. des Patentes Nr. 57907 geschützte Verfahren dahin abgeändert, dass die in demselben verwendeten Farbstoffe aus ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure (Serie A.) ersetzt werden durch die entsprechenden Farbstoffe aus δ-Naphtolsulfamidsulfosäure (Serie A.) des Patentes Nr. 60777.
2. Das durch Anspruch 1. des Patentes Nr. 57907 geschützte Verfahren dahin abgeändert, dass die in demselben verwendeten Azofarbstoffe aus ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure (Serie A.) ersetzt werden durch die entsprechenden Farbstoffe aus δ-Naphtolsulf-

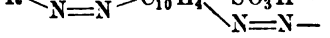
amidsulfosäure (Serie A.) des Patentes Nr. 60777, und dass die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, bis eine Probe der schwefelsauren Lösung nach dem Uebersättigen mit Sodalösung beim Aufkochen keine Farbenänderung mehr zeigt.

Nr. 64398. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Triazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.
Vom 21. November 1890.

Im ersten Zusatze ist beschrieben, dass Benzidin und analoge p-Diamine sich mit einem Aequivalent γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu einem Zwischenkörper verbinden. Die Combination jener Säure in alkalischer Lösung führt, wie im Hauptpatente gezeigt wurde, zu solchen Azokörpern, welche noch eine freie Amidogruppe enthalten. Behandelt man daher einen derartigen Zwischenkörper mit salpetriger Säure, so erhält man neue Tetrazoverbindungen der allgemeinen Constitution:



Werden diese Körper mit Phenolen oder Aminen combinirt, so entstehen neue Farbstoffe, welche sich von den normalen Benzidin- etc. Farben durch die Zwischenschiebung der γ-Amidonaphtolsulfosäure unterscheiden. Hierdurch werden Nuance und Eigenschaften beträchtlich beeinflusst.

Beispiel: 22,8 kg Diamidoäthoxydiphenyl werden tetrazotirt. Die Tetrazoverbindung wird in kalte, verdünnte Sodalösung eingetragen und rasch 27 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure hinzugegeben. Der Zwischenkörper ist sofort gebildet. Man säuert an und setzt 7 kg Nitrit hinzu. Hierbei entsteht die violette, in Wasser ziemlich lösliche Tetrazoverbindung.

Lässt man diese Tetrazoverbindung auf 2 Aeq. α-Naphtol-α-sulfosäure einwirken, so entsteht ein Farbstoff, der wesentlich blauer und bedeutend echter färbt als das Diaminblau 3 R, welches aus Tetrazoäthoxydiphenyl und α-Naphtol-α-sulfosäure hergestellt wird.

Der α-Naphtolsulfosäure analog verhalten sich andere Naphtolsulfosäuren. Auch bei Verwendung anderer Diamine, wie Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, ist der Verlauf ein analoger.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden diazotirt; man lässt die Tetrazoverbindung in eine kalte, verdünnte Sodalösung einfliessen, setzt sofort 27 kg Amidonaphtolsulfosäure hinzu, säuert an und giebt 7 kg

Nitrit hinzu. Man lässt kurze Zeit stehen und bringt die neue Tetrazoverbindung in eine alkalische oder schwach saure Lösung von 50 kg naphthionsaurem Natron. Nach 24 Stunden wird auf 80° C. angewärmt. Der Farbstoff fällt aus und wird abfiltrirt. Er färbt ein intensives Schwarzviolett.

Wird statt der Naphthionsäure β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder β-Naphtylaminsulfosäure F verwendet, so erhält man ebenfalls trübviolette Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle sehr echt färben.

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren des Patentes Nr. 57857 (erster Zusatz zum Patente Nr. 55648) zur Darstellung von Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man, statt die aus 1 Aeq. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Methylbenzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther und 1 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung entstehenden Zwischenkörper direct mit 1 Aeq. α-Naphtolsulfosäure etc. zu verbinden, hier zuerst 1 Aeq. salpetrige Säure auf dieselben einwirken lässt und dann mit 2 Aeq. α-Naphtol-α-sulfosäure, Naphtol-α-disulfosäure, β-Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure F combinirt.

Nr. 64434. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol).

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 25. März 1892.

Ein werthvoller brauner Farbstoff entsteht, wenn 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. m-Phenylendiamin combinirt und der so erhaltene Nitroamidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt wird. Ein ähnliches und zum Theil mit dem vorstehenden wohl identisches Product ist in dem erloschenen Patent Nr. 32502 beschrieben und wurde erhalten, indem man p-Phenylendiamin durch Einwirkung von 1 Mol. Nitrit diazotirte und die Diazoverbindung mit m-Phenylendiamin combinirte. Der nach diesem Verfahren hergestellte Farbstoff ist aber keineswegs einheitlich, da, wie bekannt, die Diazotirung des p-Phenylendiamins nicht glatt in der Weise verläuft, dass meist nur eine Amidogruppe diazotirt wird. Zu einer technischen Verwerthung konnte der Farbstoff des Patentes Nr. 32502 nicht gelangen. Die Vorzüge des vorliegenden neuen Verfahrens vor dem des Patentes Nr. 32502 bestehen vor Allem in der leichten Ausführbarkeit und dem glatten Verlaufe desselben. Ueberdies führt das Verfahren zu einem einheitlichen Product.

Beispiel: 27,6 kg p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotirt und mit 21,6 kg m-Phenylendiamin in salzsaurer Lösung combinirt; die Nitroamidoazoverbindung scheidet sich als schwarzbrauner,

unlöslicher Niederschlag ab. Nach längerem Rühren neutralisirt man die saure Lösung durch Zusatz von Natronlauge, giebt eine Lösung von 60 kg technisch krystallisirtem Schwefelnatrium zu und erwärmt auf 90°. Die durch Reduction des Nitrokörpers entstehende Amidoverbindung scheidet sich in Form brauner, glitzernder Krystallblättchen aus. Man filtrirt dieselben ab, löst sie in Salzsäure und fällt aus der tiefbraunen Lösung den Farbstoff mittelst Salz aus; derselbe scheidet sich aus verdünnten, heissen Lösungen in Form glänzender, rothbrauner Krystallnadeln aus. Er färbt tannirte Baumwolle violett bezw. schwarzbraun. Der Farbstoff ist leicht löslich in Wasser oder Alkohol mit brauner Farbe, die auf Zusatz eines Säureüberschusses in Folge Bildung des dreifach sauren Salzes in Rothgelb umschlägt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff gleichfalls mit rothgelber Farbe auf. Auf Zusatz von Alkalien in den wässerigen Lösungen des Farbstoffes fällt die Farbstoffbase sofort in der Kälte als hellbrauner, flockiger Niederschlag, in der Wärme und namentlich aus verdünnten Lösungen in Form glitzernder Krystallblättchen aus. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, Aether oder Chloroform mit rothgelber Farbe; sie schmilzt bei 212° und liefert bei der Analyse Werthe, welche mit den für Triamidoazobenzol berechneten übereinstimmen. Der Entstehungsweise entsprechend kommt der Farbstoffbase die folgende Constitution zu:

$$NH_2{}^{[4]}C_6H_4{}^{[1]}N{=}N{}^{[1]}C_6H_3\begin{cases}NH_2{}^{[2]}\\NH_2{}^{[4]}\end{cases}.$$

Durch Einwirkung von Nitrit lässt sich eine der Amidogruppen in dem vorbeschriebenen Farbstoff diazotiren, die entstehende Diazoverbindung kann dann mit Phenolen bezw. Sulfosäuren u. s. w. combinirt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes, darin bestehend, dass man 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. m-Phenylendiamin combinirt, den erhaltenen Nitroamidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt und die entstandene Farbstoffbase in ihre Salze überführt.

Nr. 64510. Cl. 8. Verfahren zur Herstellung eines rothen Azofarbstoffs auf der Faser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 17. Januar 1892.

Die bisher in Färberei und Druckerei zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser auf Naphtolgrund verwandten, rothe Nuancen liefernden Basen waren hauptsächlich β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, p-Nitranilin u. a. Die mittelst dieser Körper erhaltenen Farben waren mit Ausnahme der mit p-Nitranilin erzeugten von sehr beschränkter

Licht- und Seifenechtheit, während das echtere p-Nitranilinroth für die meisten Zwecke zu gelbstichig, d. h. zu orangeroth war. Es war daher seit der Einführung der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe ein anerkanntes Bedürfniss, einen Körper zu finden, mittelst dessen man echtes und zugleich blaustichiges Roth erzielen kann. Die von uns in dieser Richtung angestellten Versuche hatten das Resultat, dass wir in dem o-Nitro-p-phenetidin eine Base entdeckten, welche dem genannten Zwecke in jeder Beziehung entspricht.

Das o-Nitro-p-phenetidin, $NO_2^{2}.C_6H_3.NH_2^{1}.OC_2H_5^{4}$, erhält man aus dem Phenacetin entweder durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure oder durch Nitriren in Eisessiglösung. Es schmilzt bei 103 bis 104° C. (vgl. Groll, Inauguraldissertation, Basel, Wiesbaden, Bechtold u. Co., 1888, S. 20). Das mit o-Nitrophenetidin herstellbare Blauroth erreicht zwar das Alizarin nicht an Echtheit, übertrifft dasselbe jedoch durch Schönheit, sowie Bläue der Nuance, und die Licht- und Seifenbeständigkeit der neuen, früher nicht herstellbaren Farben überragt die der bisher auf der Baumwollfaser herstellbaren Azofarben um ein Bedeutendes.

Es ist somit ein doppelter Vortheil erzielt worden; die Lücke in der Reihe der rothen Azofarbstoffe ist ausgefüllt und zugleich die Möglichkeit geschaffen, ein relativ echtes Blauroth im Zeugdruck und in der Färberei von einer solchen Schönheit herzustellen, wie sie bisher mit keinem Farbstoff erreicht werden konnte.

Aus Nachstehendem ist die grosse Ueberlegenheit der aus o-Nitro-p-phenetidin und β-Naphtol erhaltenen Farbstoffe gegenüber den bis jetzt meistens für Roth von ähnlicher Nuance angewandten Combinationen von β-Naphtylamin oder Amidoazobenzol mit β-Naphtol ersichtlich. Während die beiden letzteren durch Einwirkung heisser Seifenlösungen ihre Nuance sehr stark ändern, an Intensität derselben verlieren, ist dies bei dem neuen Roth nicht der Fall, ja es gewinnt sogar durch das Seifen nur. Ebenso ist seine Lichtbeständigkeit, sobald es mit Türkischrothöl und Thonerdenatron fixirt ist, bedeutend grösser als die der beiden zuletzt erwähnten Farbstoffe. Dieselben ändern ihre Nuance bereits nach zweitägiger Belichtung und gehen dabei in Braunroth über.

Die erwähnte Fixirungsmethode ist bei dem Phenetidinroth von derselben Wichtigkeit wie bei dem p-Nitranilinroth. Es gewinnt dadurch an Schönheit und Echtheit.

Beispiel zur Herstellung der Druckfarbe:

1. Naphtolgrundirung.

145 g β-Naphtol, 250 ccm Natronlauge von 22° B., 500 ccm Türkischrothöl von 50 Proc. und 100 g Thonerdenatron von 25 Proc. Al_2O_3 in 10 Liter.

2. Diazolösung.

18,2 g o-Nitro-p-phenetidin werden mit 52 ccm doppelt normaler Nitritlösung und 50 ccm Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und in ein Gemisch von 20 ccm Salzsäure von 22° B. und 80 Proc. Wasser bei ca. 30° C. langsam eingetragen. Man filtrirt und stellt die Lösung auf 400 ccm ein.

3. Druckfarbe.

400 ccm Diazolösung, 550 g Verdickung und 50 g essigsaures Natron.

Man bedruckt damit den mit Naphtol grundirten Stoff und seift nach dem Trocknen bei 100°.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines bläulichrothen Azofarbstoffes auf der Faser, darin bestehend, dass man β-Naphtol auf der Faser mit oder ohne Zuhülfenahme von Türkischrothöl und Thonerdenatron oder einer ähnlich wirkenden Metallverbindung (wie zinnsaurem Natron) mit der Diazoverbindung des o-Nitro-p-phenetidins vereinigt.

Nr. 64602. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von Diamidonaphtalin-α-disulfosäure und Diamidonaphtalin-β-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 27. März 1891.

Es ist bekannt, dass die Einführung einer Amidogruppe in die Naphtolfarben einen technischen Effect zur Folge gehabt hat (Amidonaphtolfarben). Das im Folgenden beschriebene Verfahren bezweckt nun die Einführung einer activen Amidogruppe in die Naphtylaminazofarben. Die Wirkung ist auch hier eine bedeutende. Die Reactionsfähigkeit zeigt sich in dem Verhalten der Farben gegen Oxydationsmittel und ihrer Affinität zu Metallbeizen.

Die Diamidonaphtalindisulfosäuren, welche früher bekannt waren und durch Reduction von Azofarben entstehen, reagiren nicht mit Diazokörpern. Combinationsfähig sind jedoch die beiden Diamidonaphtalindisulfosäuren, welche man durch Dinitrirung und Reduction aus den beiden Naphtalindisulfosäuren α und β von Ebert und Merz erhält. Dieselben vereinigen sich mit den Tetrazoderivaten des Benzidins und analoger p-Diamine zu Zwischenkörpern, welche dann mit gewissen Phenolen und Aminen zu werthvollen Azofarben combinirt werden.

a) Farbstoffe aus der Diamido-α-säure.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden diazotirt und zur neutralen oder sauren Lösung von 31,8 kg Diamido-α-säure hinzugegeben. Die Bildung des Zwischenkörpers erfolgt innerhalb 24 Stunden. Er scheidet sich als unlöslicher, schwarzer Niederschlag aus.

Durch weitere Combination:

in alkalischer Lösung mit β-Naphtol erhält man einen corinth färbenden Farbstoff;

in alkalischer Lösung mit Phenol erhält man einen gelbroth färbenden Farbstoff;

in saurer Lösung mit β-Naphtylamin erhält man einen blauroth färbenden Farbstoff;

in essigsaurer Lösung mit β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) erhält man einen blauroth färbenden Farbstoff;

in essigsaurer Lösung mit β-Naphtylaminsulfosäure F erhält man einen blauroth färbenden Farbstoff.

b) Farbstoffe aus der Diamido-β-säure.

Die Bildung des Zwischenkörpers erfolgt in alkalischer Lösung. Es bildet sich zunächst die Diazoamidoverbindung, welche durch Erwärmen auf 30° C. oder bei längerem Stehen in den normalen Zwischenkörper übergeht.

Man erhält durch weitere Combination:

in alkalischer Lösung mit Phenol einen orangeroth färbenden Farbstoff;

in alkalischer Lösung mit β-Naphtylamin einen roth färbenden Farbstoff;

in essigsaurer Lösung mit β-Naphtylaminsulfosäure F einen roth färbenden Farbstoff.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Aeq. Tetrazodiphenyl mit 1 Aeq. Diamido-α-naphtalindisulfosäure zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser combinirt wird mit 1 Aeq. β-Naphtol, Phenol, β-Naphtylamin, β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), β-Naphtylaminsulfosäure F.
2. Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Aeq. Tetrazodiphenyl mit 1 Aeq. Diamido-β-naphtalindisulfosäure zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser combinirt wird mit 1 Aeq. Phenol, β-Naphtylamin, β-Naphtylaminsulfosäure F.

Nr. 65055. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe der Congogruppe, welche als eine Componente in saurer Lösung gekuppeltes m-Amidophenol enthalten.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 1. October 1891.

m-Amidophenol ist bisher zur Herstellung direct färbender Tetrazofarbstoffe nicht verwendet worden. Es hat sich nun gezeigt, dass die

Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins und der Diamidostilbendisulfosäure sich sowohl mit 2 Mol. m-Amidophenol als auch mit 1 Mol. desselben und einem zweiten Molecul irgend eines Amins, Phenols bezw. einer Sulfosäure derselben zu Tetrazofarbstoffen vereinigen lassen, welche Baumwolle in bläulichrothen bis rein rothen Tönen anzufärben vermögen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Classe von Farbstoffen sei durch die folgenden Beispiele erläutert:

I. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. m-Amidophenol + 1 Mol. α-Naphthionsäure.

Die aus 18,4 kg Benzidin oder der entsprechenden Menge seines Sulfates in üblicher Weise hergestellte Lösung von Tetrazodiphenylchlorid lässt man in eine schwach essigsaure, mit Natriumacetat versetzte wässerige Auflösung von 11 kg m-Amidophenol (entsprechend 1 Mol.) einlaufen. Wenn die Bildung des Zwischenproductes beendigt ist, trägt man die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von 25 kg α-naphthionsaurem Natrium (entsprechend 1 Mol.) ein, fügt essigsaures Natrium hinzu und erhitzt nach mehrstündigem Stehen auf etwa 60° C. Die Kuppelung der zweiten Componente geht in der essigsauren Lösung rasch vor sich. Der Farbstoff kann, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen in bekannter Weise isolirt werden. Derselbe färbt Baumwolle ohne Beize roth.

II. Farbstoff aus Benzidin + 1 Mol. m-Amidophenol + 1 Mol. Resorcin.

Man lässt eine 14 kg Nitrit entsprechende wässerige Lösung von Tetrazodiphenylchlorid in eine schwach essigsaure, mit ca. 20 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 11 kg m-Amidophenol einfliessen. Wenn die Kuppelung beendigt ist, macht man mit Soda alkalisch und fügt die Mischung zu einer alkalischen Lösung von 11 kg Resorcin hinzu. Die Bildung des Farbstoffes, welche augenblicklich beginnt, wird durch kurzes Erwärmen bei ca. 60° zu Ende geführt. Der Farbstoff, welchen man in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren und Trocknen isolirt, färbt ungebeizte Baumwolle blauroth an.

Von den nach obigen Beispielen unter Verwendung von m-Amidophenol darstellbaren Farbstoffen, welche sich mit gleichem Vortheil auch zum Färben von Halbseide verwenden lassen, haben sich besonders die folgenden mit den nebenstehenden Nuancen als äusserst werthvoll erwiesen.

Farbstoff aus:

1. Benzidin + m-Amidophenol + Resorcin blauroth,
2. Benzidin + m-Amidophenol + α-Naphthionsäure roth,
3. Tolidin + m-Amidophenol + α-Naphthionsäure blauroth.

Die mittelst dieser Farbstoffe erhaltenen rothen bis bläulichrothen Nuancen sind durch ihre Klarheit und Säurebeständigkeit ausgezeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe der Congogruppe, welche als eine Componente in saurer Lösung gekuppeltes m-Amidophenol enthalten, darin bestehend, dass man nach den durch die Patente Nr. 28753, 35615 und 39096 geschützten Verfahren Tetrazodiphenyl zunächst mit 1 Mol. m-Amidophenol und dann mit 1 Mol. Resorcin bezw. α-Naphthionsäure combinirt oder, dass Tetrazoditolyl mit 1 Mol. m-Amidophenol und an zweiter Stelle mit α-Naphthionsäure gekuppelt wird.

Nr. 65077. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 58306 vom 28. März 1889.

Vom 21. Januar 1890.

Im Hauptpatente ist eine Gruppe neuer Farbstoffe beschrieben, welche dem allgemeinen Typus entsprechen:

$$\left[R'—N{=}N—C_{10}H_{6-x}\begin{matrix}OAlk\\(SO_3Na)_x\end{matrix}\right]N{=}N—R''.$$

Die Herstellung verläuft in zwei Stadien. Das erste besteht in der Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Amidonaphtoläther bezw. deren Sulfosäuren, oder von unsulfirten Diazokörpern auf letztere.

In diesem ersten Stadium kann man die Sulfogruppe ganz ausschliessen und unsulfirte Diazokörper auf α-Amidonaphtoläther einwirken lassen. Die so erhaltenen Amidoazokörper lassen sich entweder als solche verwenden oder durch Sulfiren in Sulfosäuren überführen.

Das zweite Stadium des Verfahrens besteht allgemein darin, die Amidoazokörper zu diazotiren und auf Phenole oder Amine einwirken zu lassen.

Hier wird als Neuerung die Verwendung von Dioxynaphtalinsulfosäure an Stelle des Dioxynaphtalins eingeführt.

Die Ausführung der verschiedenen Operationen ist aus folgenden Beispielen ersichtlich: 9,3 kg Anilin werden diazotirt und zu einer Lösung von 23 kg salzsaurem Amidonaphtoläther hinzugegeben. Nach mehrstündigem Stehen ist die entstandene Amidoazoverbindung in Form ihres violettblauen Chlorhydrates abgeschieden.

Bei Anwendung von 14,3 kg α- oder β-Naphtylamin ist der Verlauf ein ganz analoger.

Lässt man bei nicht zu niederer Temperatur (20 bis 30° C.) salpetrige Säure längere Zeit unter gutem Rühren einwirken, so verwandelt sich die violette Farbe in eine braune und man erhält die

zum Theil wasserlöslichen Tetrazoverbindungen. Diese reagiren in der gleichen Weise wie diejenigen des Hauptpatentes mit den Naphtolen, Dioxynaphtalinen und deren Sulfosäuren, indem blaue Farbstoffe entstehen.

Die Diazoazoverbindung von	combinirt mit	färbt Wolle
Anilin und Amidonaphtoläther . .	β-Naphtol-α-disulfosäure	dunkelblau
α-Naphtylamin u. Amidonaphtoläther	„ „	blaugrün
β-Naphtylamin u. Amidonaphtoläther	„ „	—
Anilin und Amidonaphtoläther . .	β-Naphtol-δ-disulfosäure	dunkelblau
α-Naphtylamin u. Amidonaphtoläther	„ „	blaugrün
β-Naphtylamin u. Amidonaphtoläther	„ „	—

Die Combinationen mit α- und β-Naphtol sind wasserunlöslich. Trägt man die Amidoazokörper oder fertigen Farbstoffe ohne Sulfogruppe in rauchende Schwefelsäure bei einer nicht zu hohen Temperatur (40° C.) ein, so werden sie leicht in Sulfosäuren übergeführt, welche in ihrem ganzen Verhalten mit den sulfirten Amidoazokörpern bezw. Farbstoffen des Hauptpatentes übereinstimmen.

Die im Hauptpatente beschriebenen Diazoazoverbindungen reagiren leicht mit den Dioxynaphtalinsulfosäuren und man erhält Farbstoffe, welche den Naphtolsulfosäurefarbstoffen im Wesentlichen gleichen.

Beispiel: 35 kg β-Naphtylamindisulfosäure werden diazotirt und mit 19 kg Aethoxy-α-naphtylamin verbunden. Dieser Körper wird durch salpetrige Säure in die leicht lösliche Tetrazoverbindung verwandelt und diese mit 30 kg derjenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäure in alkalischer Lösung zusammengebracht, welche durch Erhitzen von β-Naphtol-γ-disulfosäure mit Alkalien gebildet wird. Der Farbstoff färbt ein tiefes Blaugrün.

Die analogen Combinationen färben:

o-Toluidinsulfosäure + Amidonaphtoläther + γ-Dioxynaphtalinsulfosäure schwarzblau,

β-Naphtylamin-γ-disulfosäure + Amidosulfonaphtoläther + γ-Dioxynaphtalinsulfosäure grünblau,

o-Toluidinsulfosäure + Amidonaphtoläther + γ-Dioxynaphtalinsulfosäure schwarzblau.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 58306, indem man:
   a) statt Diazosulfosäuren hier Diazoverbindungen der unsulfirten Basen: Anilin, α- oder β-Naphtylamin auf α-Amido-β-naphtoläther einwirken lässt;
   b) diese Körper diazotirt und mit β-Naphtol-α-disulfosäure, β-Naphtol-δ-disulfosäure verbindet.
2. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 58306, indem an Stelle von Dioxynaphtalin hier Dioxynaphtalin-γ-sulfosäure mit

den Diazoazosulfosäuren combinirt wird, welche durch Diazotiren derjenigen Amidoazosulfosäuren entstehen, die aus o-Toluidin-p-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und α-Amido-β-naphtoläther und α-Amido-β-sulfonaphtoläther gebildet werden.

Nr. 65080. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung substantiver, von aromatischen Benzoyldiaminen abgeleiteter Farbstoffe.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.

Vom 30. April 1891.

Nach den bisherigen Erfahrungen besassen nur die von aromatischen Diaminen abgeleiteten Tetrazofarbstoffe die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle zu färben.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Monoazofarbstoffe, welche sich von den Monobenzoylderivaten dieser Diamine ableiten, in gleicher Weise die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, Baumwolle ohne Beizen zu färben.

In den Ber. 17, 343 ist zwar ein von Nietzki entdeckter Farbstoff, ein Derivat der Diazoverbindung des acetylirten p-Phenylendiamins und der β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) erwähnt,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOCH_3\\ N=N-C_{10}H_4\end{matrix}\begin{pmatrix}OH\\ SO_3Na\end{pmatrix}_2,$$

aber dieser Farbstoff kann wegen der Leichtigkeit, mit der er verseift wird, keine Verwendung finden.

Im Gegensatz hierzu verseifen sich die Monobenzoylderivate der Diamine schwer und liefern bei der Diazotirung und der Vereinigung mit Aminen und Phenolen Farbstoffe, welche unter den gewöhnlichen Bedingungen der Färberei vollkommen haltbar sind. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle im Seifenbade.

Beispiel I.

Farbstoff aus Benzoyl-p-phenylendiamin und α-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther).

Man löst 21 kg Benzoyl-p-phenylendiamin in 500 Liter heissem Wasser und 25 kg Salzsäure von 21° B., lässt erkalten und diazotirt bei einer Temperatur unter 10° mit 7 kg Natriumnitrit. Die Lösung lässt man $^1/_2$ Stunde stehen und giesst sie dann in eine Lösung von α-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther), welche 15 kg Naphtol entspricht.

Der Farbstoff scheidet sich bald aus; man vollendet die Fällung mit Kochsalz, filtrirt, wäscht und presst den Niederschlag aus.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade bläulichroth und Wolle im schwach sauren Bade in rothen Nuancen, welche sich bei Gegenwart von reducirenden Stoffen, wie z. B. schwefliger Säure, durch ihre Haltbarkeit auszeichnen.

Beispiel II.

Man ersetzt im Beispiel I. die α-Naphtolsulfosäure durch 11 kg Resorcin.

Man erhält einen Farbstoff, der an Baumwolle festhaftet und dieselbe prächtig goldgelb färbt.

Beispiel III.

Man ersetzt im Beispiel I. das Benzoyl-p-phenylendiamin durch das entsprechende Derivat des m-Phenylendiamins und versetzt die unter denselben Bedingungen wie vorhin erhaltene Diazoverbindung mit 25 kg naphthionsaurem Natrium in einer Lösung von essigsaurem Natrium. Der erhaltene Farbstoff ist in der Hitze löslich und färbt ungebeizte Baumwolle orange.

Beispiel IV.

Benzoyl-m-phenylendiamin und β-Naphtol-β-sulfosäure.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orange.

Beispiel V.

Benzoyl-m-phenylendiamin und β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz).

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle lachsroth.

Beispiel VI.

Benzoylbenzidin und β-Naphtol-α-sulfosäure.

Man rührt 28,4 kg fein gepulvertes Benzoylbenzidin mit 22 kg Salzsäure von 21° B. und 50 Liter Wasser zu einem Teig an, fügt dann 500 Liter Wasser und 7 kg Natriumnitrit hinzu, rührt die Mischung bei einer Temperatur von + 15° zwei Stunden lang um und giesst sie in eine sehr schwach ammoniakalische Lösung von β-Naphtol-α-sulfosäure, welche 15 kg Naphtol entspricht. Der Farbstoff ist in der Kälte unlöslich, in der Wärme wenig löslich, er färbt im Seifenbade die Baumwolle in sehr reinen, lebhaft rothen Nuancen gut an.

Beispiel VII.

Benzoylbenzidin und α-Naphtolsulfosäure.

Verfahren wie im Beispiel VI. Man erhält einen granatrothen Farbstoff.

Beispiel VIII.

Benzoyltolidin und β-Naphtol-α-sulfosäure.

Man nimmt in Beispiel VI. an Stelle des Benzoylbenzidins 31,6 kg Benzoyltolidin. Der Farbstoff ist violetter als der nach Beispiel VI. erhaltene.

Beispiel IX.

Benzoyltolidin und α-Naphtolsulfosäure.

Der Farbstoff färbt granatviolettroth. Alle diese Farbstoffe färben auch Wolle und Seide im neutralen Bade.

Patentanspruch: Darstellung von Azofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbade färben, durch Zusammenbringen der Diazoderivate von Monobenzoyl-p-phenylendiamin mit α-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther) oder Resorcin, Monobenzoyl-p-phenylendiamin mit Naphthionsäure, β-Naphtol-β-sulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), sowie durch Kuppeln der Diazoderivate des Monobenzoylbenzidins bezw. -tolidins mit α-Naphtolsulfosäure (Nevile und Winther) oder β-Naphtol-α-sulfosäure.

Nr. 65143. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtoltrisulfosäuremonamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. Mai 1890.

Aus dem naphtosultondisulfosauren Natron des Patentes Nr. 56058 erhält man durch Behandlung mit Ammoniak das Ammoniumdinatriumsalz eines Naphtoltrisulfosäuremonoamins von der Formel:

$$C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ SO_2NH_2 \\ SO_3H \\ SO_3H \end{cases}.$$

Die Salze dieses Körpers verbinden sich in kalt gehaltener alkalischer Lösung oder bei Gegenwart von essigsaurem Natron am besten in ammoniakalischer Lösung mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen von besonders blaustichiger Nuance und grosser Reinheit, welche sich vor den Farbstoffen des Patentes Nr. 57584 durch ihre Leichtlöslichkeit auszeichnen.

Man verfährt z. B. wie folgt:

42,7 Thle. Dinatriumsalz des Naphtoltrisulfosäuremonamids werden mit 25 Thln. wässerigem Ammoniak von 20 Proc. NH_3-Gehalt versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer äquivalenten Menge einer Diazoverbindung combinirt. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet, worauf die Weiterverarbeitung, wie bei Azofarbstoffen üblich, erfolgt.

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade
Anilin	Rothbraun	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Braunroth	Carmoisinroth	Gelbroth	Ponceauroth
as-m-Xylidin	Rothbraun	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Rothviolett	Carminroth	Carminroth
ψ-Cumidin	Rothbraun	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Rothviolett	Carminroth	Fuchsinroth
Benzidin	Schwarz	Reinblau	Tief reinblau	Violettroth	Tiefblau	Rothviolett	Blau
Tolidin	Schwarz mit Kupferglanz	Reinblau	Tief reinblau	Violettroth	Tiefblau	Blauviolett	Blau
α-Naphtylamin	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Tiefblau	Violettroth	Violett
β-Naphtylamin	Schwarz	Carminroth	Schmutzigroth	Schmutzigroth	Blauviolett	Carmoisinroth	Roth
Diäthoxybenzidin	Schwarz	Rothviolett	Rothviolett	Violettroth	Tiefblau	Rothviolett	Blau
Diamidostilbendisulfosäure	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Roth	Blau	Weinroth	Violettblau
Amidoazobenzol	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Tiefblau	Fuchsinroth	Bordeauxroth
Amidoazotoluolsulfosäure	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Grünblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth
Amidoazotoluol	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Tiefblau	Bordeauxroth	Violettroth
Sulfanilsäure	Gelbroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Ponceauroth	Carmoisinroth	Ponceauroth
Metanilsäure	Gelbroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Ponceauroth
Toluidinsulfosäure (techn.)	Rothbraun	Carminroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Violettroth	Carmoisinroth	Eosinroth
as-m-Xylidinsulfosäure	Rothbraun	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Gelbroth
Amidophenolsulfosäure 1.4	Rothbraun	Carminroth	Carminroth	Tiefblau	Violettroth	Carminroth	Roth
Naphthionsäure	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Blau	Fuchsinroth	Violettroth
Naphtalidinsulfosäure	Rothbraun	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Violettblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth
β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner)	Schwarz	Carminroth	Fuchsinroth	Weinroth	Violettroth	Carminroth	Carminroth

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade
α-Naphtylamindisulfosäure III (Dahl)	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Bordeauxroth	Violettblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth
β-Naphtylamindisulfosäure G	Rothbraun	Carminroth	Carminroth	Gelbroth	Violettroth	Carmoisinroth	Roth
β-Naphtylamindisulfosäure R	Schwarz	Carminroth	Carminroth	Carmoisinroth	Violettroth	Carmoisinroth	Carminroth
β-Naphtylamintrisulfosäure, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22 038	Braun	Carmoisinroth	Carminroth	Weinroth	Violettroth	Carmoisinroth	Carminroth
α-Amido-β-naphtolmethyläther	Graublau	Blau	Blau	Violettblau	Grünblau	Wird zerstört	Violettblau
m-Amidobenzoësäure	Rothbraun	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Roth	Carmoisinroth	Gelbroth
Amido-p-oxybenzoësäure	Grauroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Violettroth	Violettroth	Carmoisinroth	Carminroth
o-Amidosalicylsäure	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blauviolett	Violettroth	Carmoisinroth	Violettroth
p-Amidosalicylsäure	Schwarz	Carminroth	Carmoisinroth	Weinroth	Violettroth	Carmoisinroth	Fuchsinroth
m-Nitranilin	Gelbroth	Gelbroth	Gelbroth	Weinroth	Fuchsinroth	Gelbroth	Gelbroth
p-Nitranilin	Schwarz	Carmoisinroth	Gelbroth	Violettroth	Violettroth	Gelbroth	Bordeauxroth
o-Amido-p kresolmethyläther	Braun	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth
o-Phenetidin	Schwarz	Carminroth	Fuchsinroth	Carminroth	Violettblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth
p-Phenetidin	Grünschwarz	Carminroth	Fuchsinroth	Weinroth	Violett	Fuchsinroth	Carminroth
o-Anisidin	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Violett	Fuchsinroth	Carminroth
p-Anisidin	Rothbraun	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Violettroth	Carmoisinroth	Fuchsinroth
Dimethoxybenzidin	Schwarz	Blauviolett	Violettblau	Violettroth	Tiefblau	Blauviolett	Blau
m-Diamidodiphensäure	Schwarz	Fuchsinroth	Violettroth	Weinroth	Fuchsinroth	Carminroth	Roth
Amidoazonaphtalintrisulfosäure	Schwarz	Reinblau	Reinblau	Reinblau	Grün	Blau	Blau

Die Farbstoffe übertreffen die seither im Handel befindlichen Azofarbstoffe an Reinheit und Blaustich der Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen nach Patent Nr. 57484, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen aus nachstehend aufgeführten Basen auf Naphtoltrisulfosäuremonamid — welches aus der in der Patentschrift Nr. 56058 beschriebenen Naphtosultondisulfosäure durch Behandeln mit Ammoniak erhalten wird — einwirken lässt.

Unter den erwähnten Basen sind verstanden:

Anilin,
as-m-Xylidin,
ψ-Cumidin,
Benzidin,
Tolidin,
α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
Diäthoxybenzidin,
Diamidostilbendisulfosäure,
Amidoazobenzol,
Amidoazobenzolsulfosäure,
Amidoazotoluol,
Sulfanilsäure,
Metanilsäure,
Toluidinsulfosäure, techn.,
as-m-Xylidinsulfosäure,
Amidophenolsulfosäure 1.4,
Naphthionsäure,
Naphtalidinsulfosäure,
β-Naphtylaminsulfosäure II (Brönner),
α-Naphtylamindisulfosäure III (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure G,
β-Naphtylamindisulfosäure R,
β-Naphtylamintrisulfosäure, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038,
α-Amido-β-naphtolmethyläther,
m-Amidobenzoësäure,
Amido-p-oxybenzoësäure,
o-Amidosalicylsäure,
p-Amidosalicylsäure,
m-Nitranilin,
p-Nitranilin,
o-Amido-p-kresolmethyläther,
o-Phenetidin,
p-Phenetidin,
o-Anisidin,
p-Anisidin,
Dimethoxybenzidin,
m-Diamidodiphensäure,
Amidoazonaphtalintrisulfosäure, entstanden durch Combination von Diazonaphtalintrisulfosäure — erhalten aus der oben erwähnten β-Naphtylamintrisulfosäure, — und α-Naphtylamin.

Nr. 65212. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin.

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld.

Vom 30. October 1891.

Unter den bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von o-Nitranilin kommt für die Praxis nur das von Nietzki u. Benckiser (Ber. 18, 294) vorgeschlagene und von Nietzki und Lerch (Ber. 21, 3220) verbesserte Verfahren in Betracht.

Dasselbe fordert ein genaues Innehalten der gegebenen Vorschrift. Die Verwendung eines nicht völlig reinen Acetanilids (vgl. Ber. 21, 3220), Temperatursteigerungen beim Eintragen des Anilids in die rauchende Schwefelsäure, Nitriren der Acetylsulfanilsäure bei Temperaturen über 0° beeinträchtigen den glatten Verlauf des Verfahrens wesentlich und verhindern beim Zusammenbringen der Reactionsmasse mit Eis die Ausscheidung der o-Nitrosulfanilsäure. Die Gründe dafür liegen in der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe, sowohl aus dem Acetanilid beim Eintragen in die rauchende Schwefelsäure, als auch aus der Acetylsulfanilsäure durch das beim Nitriren entstehende Wasser.

Man kann nun statt des Acetanilids mit bestem Erfolge das Oxanilid als Ausgangsproduct für die Darstellung des o-Nitranilins anwenden. Das Oxanilid wird zunächst in die Disulfosäure und diese durch Behandlung mit Salpetersäure in die Dinitrooxaniliddisulfosäure übergeführt und schliesslich mit Salzsäure in Nitranilin, Oxalsäure und Schwefelsäure gespalten. Oxanilid, sowie dessen Derivate, zeichnen sich vor dem Acetanilid durch eine viel grössere Stabilität gegen Säuren aus. Acetanilid spaltet sich bereits beim Kochen mit Salzsäure im offenen Gefässe. Dagegen wurde nach einstündigem Erhitzen von Oxanilid mit rauchender Salzsäure im Rohre bei 170° fast die ganze Menge desselben unverändert zurückgewonnen. Doch ist die Beständigkeit der Dinitrooxaniliddisulfosäure wegen der substituirenden Säuregruppen nicht so gross, dass die Abspaltung des Oxalsäurerestes stärkere Mittel erforderte, als zur Entfernung der Sulfogruppe dienen.

Die Anwendung von Oxanilid gestattet demnach ein schnelleres und weniger umständliches Arbeiten; Kühlung wird gespart, auch ist für die Sulfurirung nicht rauchende Säure nöthig, es genügt 66er Schwefelsäure, und schliesslich lässt sich die Dinitrooxaniliddisulfosäure aussalzen, während die o-Nitrosulfanilsäure aus der Reactionsmasse mit Eis nur sehr unvollständig ausfällt und selbst mit Chlorkalium nur theilweise ausgesalzen werden kann, daher zur Trennung von der grossen Menge Schwefelsäure die Abscheidung der letzteren als Kalksalz erfordert. Sulfosäuren des Oxanilids sind bisher noch nicht beschrieben worden. In der Literatur (Beilstein, 2. Aufl., 2, 298) findet sich die Angabe, dass durch Erhitzen von Oxanilid mit concentrirter Schwefelsäure Zersetzung eintritt, wobei Sulfanilsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen. Die ersten, den Zerfall des Oxanilids anzeigenden Gasbläschen beobachtet man etwa bei 120°, während bei 140° die Gasentwickelung lebhaft wird. Schon die Entstehung von Sulfanilsäure bei so niederer Temperatur beweist, dass der Zersetzung die Sulfurirung des Oxanilids vorausgehen muss, da Anilin erst bei ca. 180° sulfurirt wird. Die Darstellung der Oxaniliddisulfosäure lässt sich denn auch bei Wasserbadtemperatur mit grosser Leichtigkeit ohne bemerkbare Zersetzung vornehmen. Die Sulfosäure ist in Wasser leicht löslich und wird bereits durch wenig Kochsalz in

weissen Flocken als Natronsalz ausgeschieden. Dasselbe ist namentlich bei Anwesenheit geringer Mengen von Kochsalz ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien und unlöslich in kohlensaurem Alkali. Krystallisirt konnte es aus wässeriger Lösung nicht erhalten werden, dagegen zerfällt das feuchte Product bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen in kleine, krystallinische Aggregate.

Durch Nitriren der Oxaniliddisulfosäure mit 2 Mol. Salpetersäure erhält man glatt die Dinitrooxaniliddisulfosäure; dieselbe ist in Wasser ziemlich löslich und wird durch Kochsalz in gelben Flocken ausgeschieden. Fügt man zu der gelben, wässerigen Lösung dieser Säure kohlensaures Alkali, so ändert dieselbe ihre Färbung nicht oder doch nur unbedeutend. Dagegen erhält man auf Zusatz von Aetzalkalien eine tiefe Rothfärbung. Die Constitution der Dinitrooxaniliddisulfosäure ergiebt sich aus ihrem Spaltungsproduct, dem o-Nitranilin. Dasselbe wird durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bei 170° erhalten. Die Darstellung der einzelnen Producte kann in folgender Weise vorgenommen werden:

Oxaniliddisulfosäure.

24 kg fein gemahlenes Oxanilid werden in etwa 144 kg Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Erwärmung findet hierbei nicht statt. Das Gemisch wird auf Wasserbadtemperatur erhitzt; sobald eine Probe sich in Wasser klar löst, ist die Sulfurirung beendet. Zur Darstellung des disulfosauren Natrons löst man das Sulfurirungsproduct in Wasser auf und fällt mit Kochsalz.

Dinitrooxaniliddisulfosäure

erhält man, wenn zu der auf 40 bis 50° abgekühlten Sulfurirungsmasse 17 kg Salpetersäure vom spec. Gew. 1,44 für sich, oder besser mit der gleichen Menge Schwefelsäure gemischt, allmälig zugegeben werden. Nach einigem Stehen löst man in Wasser, fällt mit Kochsalz, filtrirt ab und presst den Niederschlag aus.

o-Nitranilin

erhält man, wenn man das Pressgut mit etwa 180 Liter Wasser und 72 kg Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 verrührt und im Autoclaven auf 170° während vier bis fünf Stunden erhitzt. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden. Das Reactionsproduct wird alkalisch gemacht, wobei ein reichlicher gelber Niederschlag von o-Nitranilin ausfällt.

Ueber Oxaniliddisulfosäure und Dinitrooxaniliddisulfosäure sei noch Folgendes bemerkt:

Zur Analyse wurde die Oxaniliddisulfosäure aus der Lösung der Sulfurirungsmasse in Wasser mit Kochsalz gefällt, mit Kochsalzlösung ausgewaschen und hierauf mehrmals aus heissem Wasser umgelöst. Der Niederschlag wurde schliesslich bei 110° getrocknet.

Berechnet auf	Gefunden S
$(CONHC_6H_4SO_3Na)_2$	13,83 Proc.
S = 14,41 Proc.	13,89 „
	14,12 „

Die Oxaniliddisulfosäure unterscheidet sich von den hier in Betracht kommenden anderen Säuren: Sulfanilsäure und o-Nitrosulfanilsäure, äusserst charakteristisch durch ihre ausserordentlich leichte Fällbarkeit mittelst Kochsalz. In ähnlicher Weise unterscheidet sich eine Oxanilidtetrasulfosäure, erhalten aus Oxanilid mittelst rauchender Schwefelsäure, von der Disulfosäure: jene wird viel schwerer ausgesalzen und fällt dann krystallinisch nieder. Ferner sind die ausgesalzenen Natronsalze der Oxaniliddisulfosäure und der Dinitrooxaniliddisulfosäure bei Gegenwart nur geringer Mengen anorganischer Salze schwer löslich in kaltem und nur wenig löslich in heissem Wasser. Dagegen lösen sie sich mit grösster Leichtigkeit in Natronlauge, von Sodalösung werden sie nicht aufgenommen. Aus den ätzalkalischen Lösungen werden die ursprünglichen Natronsalze bereits durch Kohlensäure wieder gefällt. Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte in der Annahme zu finden sein, dass unter Bildung leicht dissociirbarer Salze auch der Imidwasserstoff durch Natrium ersetzt wird. Hierfür spricht auch die rothe Farbe der ätzalkalischen Lösung der Dinitrooxaniliddisulfosäure, welche vielen ähnlichen Salzen der Orthoreihe zukommt. — Oxaniliddisulfosäure, ebenso wie ihr Dinitroderivat, werden beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter lebhafter Gasentwickelung zersetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin, darin bestehend, dass man die durch Erwärmen von Oxanilid mit Schwefelsäure dargestellte Oxaniliddisulfosäure nitrirt und die so erhaltene Dinitrooxaniliddisulfosäure mit Salzsäure unter Druck erhitzt.

Nr. 65230. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 11. December 1888.

In gleicher Weise wie das Dehydrothio-m-xylidin in dem Verfahren des Patentes Nr. 63951 lässt sich die Monosulfosäure der genannten Base zur Darstellung substantiver Farbstoffe verwenden, und zwar ermöglicht die Anwendung derselben vor Allem die Herstellung brauchbarer und werthvoller gelber und brauner Baumwollfarbstoffe. Derartige Producte konnten aus dem Dehydrothio-m-xylidin selbst nicht erhalten werden, weil dasselbe mit den weiter unten genannten Componenten entweder ganz oder nahezu unlösliche Combinationsproducte bildet, deren Anwendung zur Färberei ausgeschlossen war.

Zur Darstellung der noch nicht bekannten Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure verfährt man in der Weise, dass man das aus m-Xylidin

und Schwefel hergestellte Dehydrothio-m-xylidin in fein gepulvertem Zustande in 3 bis 4 Thle. rauchende Schwefelsäure einträgt und das Gemenge so lange gelinde erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich in verdünntem Alkali klar auflöst. Das Reactionsproduct wird sodann in 20 Thle. Wasser eingetragen, wobei sich die Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure in Form eines braungelben Niederschlages abscheidet. Letzterer wird abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure befreit.

Um die Sulfosäure in reinem und für den Zweck der Diazotirung fein vertheiltem Zustande zu erhalten, löst man sie in Alkali auf und scheidet sie durch Säure wieder ab. 100 kg Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure werden in 2000 Liter Wasser fein vertheilt, mit 50 kg Salzsäure versetzt und mit einer Lösung von Natriumnitrit behandelt, bis ein Ueberschuss von salpetriger Säure vorhanden ist. Hierauf giesst man die entstandene Diazoverbindung in eine alkalische Auflösung von 100 kg salzsaurem m-Toluylendiamin in Wasser und überlässt die Mischung einige Stunden sich selbst.

Man wärmt alsdann an und salzt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade braun. Bei Ersatz des m-Toluylendiamins in dem vorstehenden Beispiele durch die äquivalenten Mengen der nachbenannten Componenten erhält man folgende Farbstoffe:

β-Naphtol-β-monosulfosäure	roth,
β-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 40571) .	roth,
Salicylsäure	gelb,
o-Kresol	gelb,
β-Oxynaphtoësäure	bräunlichroth,
α-Oxynaphtoësäure	braun,
m-Phenylendiamin	rothbraun,
Chrysoïdin	gelbbraun,
Bismarckbraun	gelbbraun.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindung der Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 40571), Salicylsäure, o-Kresol, β-Oxynaphtoësäure, α-Oxynaphtoësäure, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Chrysoïdin und Bismarckbraun.

Nr. 65236. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung zweier p-Amidophenoldisulfosäuren.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 16. October 1891.

Wird salzsaures Nitrosodimethylanilin mit einer Lösung von Natriumbisulfit zusammengebracht, so bildet sich zuerst die von A. W. Fors-

berg (Ber. 20, 107. Ref.) beschriebene Verbindung, ein amorpher, in Wasser unlöslicher Körper. Noch nicht bekannt ist es aber, dass dieser durch weitere Einwirkung von Bisulfit in Lösung geht, unter Bildung eines in Wasser leicht löslichen Condensationsproductes von 1 Mol. Nitrosodimethylanilin mit 2 Mol. Natriumbisulfit der Formel

$$(CH_3)_2N—C_6H_4N=(SO_3Na)_2.$$

In letzterer Verbindung können die noch am Stickstoff befindlichen Sulfogruppen unter gewissen Bedingungen mit Leichtigkeit gegen Austausch für Wasserstoff in den Benzolkern wandern, wobei zugleich eine Abspaltung von Dimethylamin stattfindet, während als Endproducte zwei isomere Disulfosäuren des p-Amidophenols resultiren, die durch die Buchstaben α und β unterschieden werden.

Beispiele:

Darstellung der α-p-Amidophenoldisulfosäure.

5 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin werden unter Rühren in 15 kg Natriumbisulfitlösung von 38° B. eingetragen. Unter Temperaturerhöhung der Mischung bis 55° C. geht ersteres rasch in Lösung.

Diese wird von wenig Harz abfiltrirt, das Filtrat mit 23 kg concentrirter Salzsäure versetzt und durch Einleiten von directem Dampf zwei Stunden lang zum Kochen erhitzt. Dann lässt man erkalten, worauf die α-p-Amidophenoldisulfosäure als saures Natronsalz in Form langer, seideglänzender, verfilzter Nadeln auskrystallisirt, welche durch Pressen von der sauren, dimethylaminhaltigen Mutterlauge befreit werden.

Darstellung der β-p-Amidophenoldisulfosäure.

Eine von der obigen ganz verschiedene p-Amidophenoldisulfosäure entsteht, wenn man die Lösung des Nitrosodimethylanilins in Natriumbisulfit für sich so lange zum Kochen erhitzt und eindampft, bis die Temperatur derselben auf 115 bis 120° C. gestiegen ist, dann erkalten lässt, mit etwas Wasser und circa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und den nach Verlauf einiger Stunden gebildeten dichten Niederschlag des sauren Natronsalzes der β-p-Amidophenoldisulfosäure abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Dasselbe krystallisirt, im Gegensatz zu den langen Nadeln der α-Verbindung, in kleinen, kurzen Prismen. Beide Disulfosäuren zeigen in verdünnter alkalischer Lösung eine prachtvoll blaue Fluorescenz. An Stelle von Natriumbisulfit können in vorstehenden Beispielen auch andere saure Salze der schwefligen Säure verwendet werden.

Vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen p-Amidophenoldisulfosäuren.

α-p-Amidophenoldisulfosäure erhält man durch Zerlegung ihres Bleisalzes vermittelst Schwefelwasserstoff als eine in Wasser äusserst leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse. Eine nicht zu verdünnte

wässerige Lösung, mit Kochsalz versetzt, erstarrt zu einem Brei seideglänzender Nadeln ihres sauren Natronsalzes.

Giebt mit Bleizuckerlösung sofortige Fällung eines schweren, krystallinischen, in Wasser und Essigsäure unlöslichen Bleisalzes.

Giebt, wie ihre Salze, in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine rothviolette, bald missfarbig werdende Färbung.

Ihre Diazoverbindung fällt noch aus ziemlich verdünnter Lösung auf Zusatz von Kochsalz als Natronsalz in Form gelber, verfilzter Nadeln aus.

β-p-Amidophenoldisulfosäure, aus ihrem basischen Bleisalze in gleicher Weise wie die α-Säure abgeschieden, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die sich leicht in warmem, schwieriger in kaltem Wasser lösen.

Ihre mit Kochsalz versetzte Lösung scheidet nur allmälig das saure Natronsalz in kurzen, dünnen Prismen ab.

Giebt mit Bleizucker keine Fällung, dagegen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen amorphen, weissen Niederschlag eines in Essigsäure leicht löslichen, basischen Bleisalzes. Giebt mit Eisenchlorid eine violettschwarze, unbeständige Färbung.

Ihre Diazoverbindung lässt sich auch aus concentrirter Lösung nicht aussalzen.

Die α-p-Amidophenolsäure scheint mit der von Wilsig aus Oxyazobenzoltrisulfosäure erhaltenen p-Amidophenoldisulfosäure (Ann. 215, 237) identisch zu sein, da sie in allen Reactionen mit jener übereinstimmt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung zweier isomerer Disulfosäuren des p-Amidophenols in Form ihrer sauren Natronsalze durch:

a) ein- bis zweistündiges Kochen einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in Natriumbisulfit mit concentrirter Salzsäure;

b) Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in wässeriger Natriumbisulfitlösung auf 115 bis 120° C. und Fällen der gebildeten β-p-Amidophenoldisulfosäure als saures Natronsalz durch concentrirte Salzsäure.

Nr. 65262. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 15. September 1891.

Wie seit längerer Zeit bekannt ist, lassen sich gewisse Baumwollfarbstoffe, welche noch freie Amidogruppen enthalten, auf der Faser durch Behandeln mit salpetriger Säure diazotiren und alsdann mit Phenolen und Aminen kuppeln. So kann man mit Primulin gelb angefärbte Baumwolle diesem Processe unterwerfen, wobei man z. B. durch

Combination mit β-Naphtol schön rothe, gegen Wäsche echte Färbungen erzielt.

Weiterhin haben wir in dem D. R.-P. Nr. 53799 dieses Verfahren auf diejenigen Farbstoffe ausgedehnt, welche durch Combination der Tetrazoverbindung des Benzidins und seiner Analogen mit der Amidonaphtolmonosulfosäure G in alkalischer Lösung entstehen.

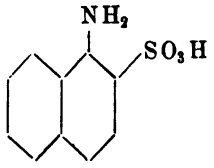
Auf Baumwolle, welche mit diesen Farbstoffen vorgefärbt ist, vermag man so durch auf einander folgendes Behandeln mit schwach sauren Nitritlösungen und dann mit alkalischen bezw. essigsauren Lösungen von Phenolen oder Aminen waschechte blaue bis schwarze Färbungen zu erzeugen.

In dem Zusatzpatente zum D. R.-P. Nr. 53799, dem D. R.-P. Nr. 59523, werden an Stelle der Farbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäure G die entsprechenden Producte aus derjenigen 1-8-Amidonaphtol-β-disulfosäure verwendet, welche beim Verschmelzen der durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des D. R.-P. Nr. 38281 erhältlichen Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien entsteht, und welche nach unseren Untersuchungen mit der Amidonaphtoldisulfosäure H (aus Diamido-α-naphtalindisulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien) identisch ist.

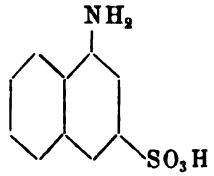
Man gelangt nach dem Verfahren dieses Patentes Nr. 59523 zu rein schwarzen, durch ihre besondere Echtheit gegen Wäsche ausgezeichneten Färbungen. Es war bisher nicht bekannt, ob sich auch Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl, seinen Analogen und α-Naphtylaminsulfosäuren einem derartigen Verfahren unterwerfen lassen.

Die in der Technik hauptsächlich benutzten Sulfosäuren des α-Naphtylamins 1.7, 1.5 und 1.8 lassen sich aber — wie wir gefunden haben — nicht in dem oben beschriebenen Processe verwenden. Dagegen haben wir die interessante Beobachtung gemacht, dass diejenigen α-Naphtylaminsulfosäuren, welche die Sulfogruppe in einer β-Stellung enthalten, nach ihrer Kuppelung mit Diazoverbindungen Farbstoffe liefern, welche mit grösster Leichtigkeit weiter diazotirt und dann mit Farbstoffcomponenten gekuppelt werden können.

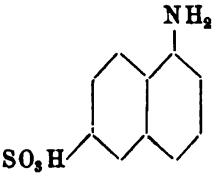
Die vier theoretisch möglichen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren sind seit Kurzem sämmtlich bekannt und besitzen folgende Constitution:



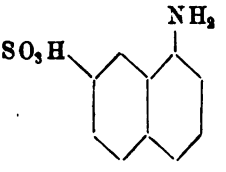
α-Naphtylamin-o-monosulfosäure des Patentes Nr. 56563.



Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure γ.
Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3271.



Cleve'sche α-Naphtylamin-monosulfosäure β.
Bulletin de la soc. chem. 26, 447.



Cleve'sche α-Naphtylamin-monosulfosäure δ.
Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3264.

Unter Benutzung der durch die folgenden Patente und ihre Zusätze geschützten Verfahren:

Patent Nr. 28753: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren;

Patent Nr. 38735: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer durch Reduction von Paranitrotoluolsulfosäure erhaltenen condensirten Amidosulfosäure;

Patent Nr. 38802: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen;

Patent Nr. 39756: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens;

Patent Nr. 40954: Verfahren zur Darstellung von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen;

Patent Nr. 46134: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus ätherificirten Oxydiphenylbasen und deren Sulfosäuren;

Patent Nr. 53986: Verfahren zur Darstellung von rothe Baumwolle direct färbenden Farbstoffen aus Diamidophenyltolyl,

erhält man durch Combination der Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren (β, γ und δ) mit Tetrazodiphenyl und seinen Analogen sogenannte einfache und gemischte braune, rothe bis violette substantive Azofarbstoffe, welche nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser und Combination mit verschiedenen Farbstoffcomponenten zu äusserst werthvollen klaren, braunen, violetten, blauen bis schwarzen walkechten Nuancen führen. Viele von den so zu erhaltenden Färbungen besitzen die Tiefe, Klarheit und „Uebersicht" des Indigotones. Das Verfahren selbst erläutern wir an folgendem Beispiele:

In einer Färbeflotte, welche durch Auflösen von $^1/_2$ kg des Farbstoffes aus o-Tetrazodiphenoläther und α-Naphtylamin-β-monosulfosäure (β-Säure von Cleve) in 250 Liter Wasser und Zugabe von Kochsalz erhalten wurde, werden 10 kg Baumwolle kochend ausgefärbt und gut gespült. Alsdann wird die blauroth gefärbte Baumwolle in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 300 g Natriumnitrit in 250 Liter Wasser gebracht und während 10 bis 15 Minuten gut darin umgezogen. Nach beendigter Diazotirung spült man die

Baumwolle mit kaltem Wasser und bringt sie in eine Auflösung von 400 g β-Naphtolnatrium. Sie nimmt alsbald eine blauschwarze Färbung an, welche sich durch ihre Klarheit und vollkommene Echtheit gegen Wäsche auszeichnet.

An Stelle des in diesem Beispiele verwendeten Farbstoffes können auch die entsprechenden Combinationen aus Tetrazodiphenyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, Tetrazostilben oder Tetrazostilbensulfosäure mit der Cleve'schen β-Säure oder die Combinationen dieser Tetrazoverbindungen mit der γ- oder δ-Säure von Cleve oder mit den Gemischen dieser Säure verwendet werden. Ausgenommen ist der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl mit der β-Säure, welcher sich als unlöslich erwies.

Die Farbstoffe aus Tetrazodiphenoläther und diesen Säuren von Cleve färben ungebeizte Baumwolle blauroth an, die entsprechenden Tetrazodiphenyl-, -ditolyl-, -phenyltolyl- und -stilbenfarbstoffe erzeugen rothe Töne auf der Baumwolle, während sich die Combinationen aus Tetrazomonäthoxydiphenyl und -phenyltolyl mit bläulichrother Farbe auf der Baumwollfaser fixiren. Nach dem Diazotiren und Vereinigen mit β-Naphtol erhält man durchweg mehr oder weniger blaue und blauschwarze Nuancen.

Auch die gemischten Farbstoffe aus 1 Mol. einer der Cleve'schen Säuren und 1 Mol. eines Amins, Phenols, Naphtols, Dioxynaphtalins, deren Sulfo- und Carbonsäuren, lassen sich vortheilhaft in dem oben beschriebenen Verfahren zur Anwendung bringen.

Von diesen gemischten Farbstoffen haben wir bisher die folgenden einer eingehenderen Prüfung unterworfen, wobei wir die in der nebenstehenden Tabelle verzeichneten Resultate erhalten haben.

Bei Benutzung kräftiger Ausfärbungen der in dieser Tabelle aufgezählten Farbstoffe gelangt man im Allgemeinen zu bedeutend dunkleren, ja theilweise zu rein schwarzen Nuancen.

Mit den entsprechenden gemischten Farbstoffen aus den anderen Tetrazoverbindungen (Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl) werden im Allgemeinen Nuancen erhalten, welche mehr oder weniger nach Roth hin verschoben sind. Die Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl bringen die rothstichigsten Töne hervor, mit steigendem Moleculargewicht dieser Tetrazoverbindungen und durch Einführung von Oxyalkylgruppen in das Molecul werden die Nuancen blau- bezw. grünstichiger. Die Farbstoffe aus Diamidostilben gleichen im Allgemeinen denjenigen des Benzidins.

Anstatt die durch Diazotiren der genannten einfachen oder gemischten Farbstoffe auf der Faser erhaltenen Diazoverbindungen mit β-Naphtol zu combiniren, kann man dieselben auch mit anderen Phenolen oder mit Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren in Reaction treten lassen. Die Amine kommen alsdann ebenso wie gewisse Dioxy-

Farbstoff aus:		färbt ungebeizte Baumwolle	Färbung der schwach angefärbten Baumwolle nach dem Diazotiren des Farbstoffes auf der Faser und Kuppeln mit β-Naphtol
1 Mol. o-Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. α-Naphtylamin-β-monosulfosäure (β-, γ- oder δ-Säuren von Cleve) und 1 Mol.	Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolsulfosäuren, Kresolsulfosäuren, Resorcinsulfosäure, Salicylsäure, o-m- und p-Kresotinsäure, 1.3.5-Dioxybenzoësäure	gelbroth bis roth	blauviolett oder blau
	α- und β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäuren (1.4), (1.5) und (1.8), β-Naphtol α-sulfosäure, β-Naphtol-β-sulfosäure, β-Naphtol-δ-sulfosäure, α-Naphtol-ε-disulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure (D.R.-P. Nr. 38281), β-Naphtoldisulfosäure R, G und F, α- und β-Oxynaphtoësäure	violett	blau
1 Mol. o-Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. α-Naphtylamin-β-monosulfosäure (β-, γ- oder δ-Säuren von Cleve) und 1 Mol.	Dioxynaphtalin (1.2), (1.5), (1.8), (2.6), (2.7), (1.6), (2.8), 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure, 1.8-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, G und F	violett bis blau	blau oder grünblau
	Anilin, Toluidin, Xylidin	roth	violett oder blau
	m-Phenylendiamin, Toluylendiamin und deren Sulfosäuren	braunroth	grau oder braun
	α-Naphtylamin, α-Naphtylamin-o-monosulfosäure, Aethyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure, Phenyl- und Tolyl-β-naphtylaminsulfosäuren	blauroth bis violett	grau oder blau
	Amidonaphtole (1.8), (1.5), (2.7), α-Amido-β-naphtoläther, γ-Amidonaphtolsulfosäure, 1.8-Amidonaphtolsulfosäuren	violett bis blau	blaustichigschwarz

naphtaline und deren Sulfosäuren in wässerig-essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat zur Anwendung.

Man erhält so z. B. bei der Combination mit Phenol, Kresol, Resorcin oder α-Naphtol im Allgemeinen etwas rothstichigere, mit

α-Amidonaphtoläther oder Dioxynaphtalinen blau- bezw. grünstichigere, mit m-Phenylendiamin oder Toluylendiamin dunklere Nuancen als mit β-Naphtol.

Bei Verwendung der Sulfo- oder Carbonsäuren dieser als letzte Componenten benutzten Phenole und Amine werden ähnliche Färbungen erzielt, doch besitzen diese letzteren nicht mehr den hohen Grad von Waschechtheit.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf der Faser durch auf einander folgende Behandlung von Baumwolle, welche mit Diazofarbstoffen der Congogruppe, die als Componente Cleve'sche α-Naphtylamin-β-monosulfosäure enthalten, nämlich den Farbstoffen aus:

a) 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. der Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren (β, γ und δ) bezw. einem Gemisch dieser Säuren;

b) 1 Mol. der aufgezählten Tetrazoverbindungen, 1 Mol. der unter a) erwähnten Säuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren,

vorgefärbt ist, mit sauren Lösungen von Nitriten und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Nr. 65273. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen secundären Disazofarbstoffes aus α-Amidoacetonaphtalidmonosulfosäure.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 22. November 1891.

Das α-Naphtylendiamin (1.4) ist bis jezt noch nicht zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet worden; dasselbe lässt sich noch viel schwieriger als das p-Phenylendiamin in eine Tetrazoverbindung verwandeln, weil durch Einwirkung von salpetriger Säure sofort α-Naphtochinon entsteht.

Wird eine Amidogruppe des α-Naphtylendiamins durch den Essigsäurerest ersetzt, so ist die andere Amidogruppe leicht diazotirbar. Das α-Amidoacetnaphtalid,

$$CH_3CONHC_{10}H_6NH_2,$$

erhalten durch Nitriren von Acetnaphtalid und Reduction, lässt sich leicht in eine Sulfosäure überführen, indem man 1 Thl. schwefelsaures α-Amido-α-acetnaphtalid unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung

über 25 bis 30° in 4 Thle. 25- bis 30proc. rauchende Schwefelsäure einrührt und nach vollkommener Lösung noch eine Stunde auf 40 bis 45° erwärmt.

Diese Sulfosäure bildet durch Combination ihrer Diazoverbindung mit α-Naphtylamin ein Acetylamidonaphtalinsulfosäureazo-α-naphtylamin, welches sich im Gegensatz zu den aus α-Naphtylaminmonosulfosäuren und α-Naphtylamin entstehenden α-Amidoazonaphtalinmonosulfosäuren abermals diazotiren lässt und dann durch Combination mit β-Naphtoldisulfosäure R einen sehr werthvollen Farbstoff liefert. Derselbe bildet ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver, löst sich mit röthlichblauer Farbe in Wasser, färbt ungebeizte Wolle und Seide im sauren Bade blauschwarz mit grünblauer Uebersicht und hat vor den bis jetzt gebräuchlichen schwarzfärbenden Woll-Azofarbstoffen, wie z. B. den verschiedenen Marken Naphtolschwarz, Anthracitschwarz, Diamantschwarz, den ganz bedeutenden Vortheil, dass die Ausfärbungen damit auch bei künstlichem Licht sowohl auf Wolle als auch auf Seide ohne weiteren Zusatz anderer Farben ein wirklich schwarzes Aussehen zeigen, wie dies bis jetzt nur durch umständliches Färben mittelst Blauholzes, Catechus und Eisensalzen zu erzielen war, während die Ausfärbungen der oben genannten Farbstoffe ein mehr oder weniger röthliches Aussehen haben, oder nur, wie z. B. Diamantschwarz, durch nachheriges Chromiren schwarz werden.

Die Färbungen des vorliegenden Productes auf Wolle sind absolut wasch- und walkecht und auf Seife durchaus wasserecht, was dasselbe ebenfalls sehr vortheilhaft vor den unter dem Namen Naphtolschwarz bekannten Farbstoffen auszeichnet.

Beispiel zur Darstellung des Farbstoffes:

Eine 10proc. Lösung von Amidoacetnaphtalidsulfosäure, welche 7 kg Nitrit entspricht, wird vorsichtig diazotirt und die Diazoverbindung unter gutem Umrühren zu einer Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin in 12 kg Salzsäure und 300 Liter Wasser gegeben. Es scheidet sich sofort unlösliche Amidoazoverbindung aus. Nach 24stündigem Stehen ist die Bildung der Amidoazoverbindung vollendet; man diazotirt abermals mit einer Lösung von 7 kg Nitrit in 50 Liter Wasser und lässt nach ca. einstündigem Stehen diese Diazoverbindung zu einer mit 40 kg Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 35 kg R-Salz fliessen. Der Farbstoff scheidet sich sofort aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, secundären Diazofarbstoffes, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure mit α-Naphtylamin combinirt, die so entstandene Amidoazoverbindung abermals diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure R combinirt.

Nr. 65402. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung gelber Baumwollfarbstoffe aus Dehydrothio-p-toluidin und dessen Homologen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 8. September 1891.

Die folgenden Schwefelderivate des p-Toluidins, m-Xylidins und ψ-Cumidins:

Dehydrothio-p-toluidin vom Schmelzpunkt 191°,
Dehydrothio-m-xylidin „ „ 107°,
Dehydrothio-ψ-cumidin „ „ 125°,

(Ber. 22, 585 und 971), welche nach den Untersuchungen von Gattermann und Pfitzinger (Ber. 22, 1063) als Abkömmlinge des Benzenyl-o-amido-thio-m-kresols:

$$CH_3 . C_6H_3 \langle \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \rangle C . C_6H_5,$$

aufzufassen sind, liefern bekanntlich beim Behandeln mit sulfirenden Mitteln Sulfosäuren, deren Natronsalze ungefärbt sind und sich auf der Pflanzenfaser nicht fixiren lassen. Diese Sulfosäuren unterscheiden sich dadurch wesentlich von den im Handel unter den Namen Primulin, Polychromin u. s. w. bekannten Farbstoffen, welche intensiv gelb gefärbt sind und eine bedeutende Affinität zur Pflanzenfaser bilden.

Nach dem Verfahren des französischen Patentes Nr. 209519 der Firma Guinon, Picard u. Jay werden diese letzteren Farbstoffe mit Hülfe von unterchlorigsauren Salzen in neue Farbkörper übergeführt, welche mit den Ausgangsmaterialien die Eigenschaft theilen, ungebeizte Baumwolle gelb anzufärben.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch die oben genannten ungefärbten Sulfosäuren bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen oder anderen alkalischen Oxydationsmitteln in sehr brauchbare Farbstoffe übergehen, welche sich durch ihre Echtheit gegen Alkalien, Säuren, Chlor und den Einfluss des Lichtes auszeichnen und die Farbstoffe des erwähnten französischen Patentes noch durch ihre wesentlich grössere Färbkraft und die Reinheit der Nuance übertreffen.

Die neuen Producte gehören wahrscheinlich in die Classe der Azofarbstoffe. Da sie sich nicht mehr diazotiren lassen, also keine freien Amidogruppen mehr enthalten, so sind sie vielleicht aus 2 Mol. Dehydrothiosulfosäure durch Zusammentreten der Amidoreste zu einer Azo- oder Azooxygruppe entstanden.

Beispiele:

I. Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen.

50 kg Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure werden unter Zusatz von 8 bis 10 kg Soda in 1000 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird bei

10 bis 15° mit einer durch Umsetzen von 50 kg Chlorkalk mit der berechneten Menge Soda gewonnenen Lösung von unterchlorigsaurem Natron versetzt. Die zuerst farblose, nur schwach violett fluorescirende Flüssigkeit wird erst schmutzig grau, dann immer tiefer rothstichig gelb gefärbt. Nach 24 Stunden ist die Reaction beendet. Der Farbstoff wird dann durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt, abfiltrirt, auf dem Filter mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis im Filtrat keine unterchlorige Säure mehr nachzuweisen ist, und getrocknet. Er stellt ein in Wasser leicht lösliches braunes Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle lebhaft gelb, in der Nuance des Chrysamins R, anfärbt.

II. Oxydation mit Ferricyankalium.

50 kg Dehydrothiotoluidinsulfosäure werden unter Zusatz von 8 bis 10 kg Soda in 1000 Liter Wasser gelöst, zu der Lösung 640 kg Ferricyankalium und 75 kg Aetznatron gegeben. Nach 24 Stunden wird der entstandene Farbstoff ausgesalzen und, wie im Beispiel I. angegeben, weiter behandelt.

III. Oxydation mit Bleisuperoxyd.

50 kg Dehydrothiotoluidinsulfosäure, 8 bis 10 kg Soda, 1500 kg 15 proc. Bleisuperoxydpaste werden zum Sieden erhitzt und 75 kg Aetznatron zugegeben; man kocht, bis das Bleisuperoxyd zersetzt ist, verdünnt mit Wasser, bis der Farbstoff in Lösung ist, filtrirt ab und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff wie oben mit Kochsalz.

Verwendet man an Stelle der Dehydrothiotoluidinsulfosäure in obigen Beispielen eine entsprechende Menge Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure oder Dehydrothio-ψ-cumidinsulfosäure, so erhält man ganz ähnliche Farbstoffe, welche braune, in Wasser sehr leicht mit rothgelber Farbe lösliche Pulver bilden und ungebeizte Baumwolle im neutralen oder schwach alkalischen Bade rothgelb anfärben.

Die so erhaltenen drei Farbstoffe sind in concentrirter Natronlauge unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen sie sich mit rothbrauner Farbe, die durch Zusatz von Wasser in Braungelb umschlägt. In concentrirter Salzsäure sind diese Farbstoffe mit brauner Farbe löslich; beim Verdünnen der salzsauren Lösung werden sie wieder ausgeschieden. Durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung und Salzsäure werden sie zerstört. Die mit ihnen hergestellten Ausfärbungen sind um so rothstichiger, je höher molecular die verwendete Dehydrothiosulfosäure ist; sie zeichnen sich durch ihre absolute Echtheit gegen Alkalien und Chlor aus.

An Stelle der unterchlorigsauren Salze lassen sich auch unterbromigsaure Salze als Oxydationsmittel benutzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber, Baumwolle direct anfärbender Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und seinen

Homologen, darin bestehend, dass man alkalische Oxydationsmittel auf die Sulfosäuren des Dehydrothio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191°, Dehydrothio-m-xylidins (Schmelzpunkt 107°) und Dehydrothio-ψ-cumidins (Schmelzpunkt 125°) einwirken lässt.

Nr. 65480. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 57331 vom 13. Juli 1890.

Vom 15. Februar 1891.

Im Patente Nr. 57331 sind sogenannte „gemischte Salicylsäurefarbstoffe" beschrieben, welche durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther, auf 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren der so erhaltenen gemischten Producte und Kuppeln mit Naphtolmonosulfosäuren, Naphtoldisulfosäuren bezw. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S entstehen.

Analoge Farbstoffe, welche an Stelle der Salicylsäure o-Oxy-p-toluylsäure enthalten, bilden den Gegenstand des Patentes Nr. 61949.

Im Patent Nr. 61950 sind dann weiter technisch werthvolle Farbstoffe charakterisirt, welche sich durch Sulfiren der aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden Verbindungen, durch Diazotiren der so erhaltenen (leicht löslichen) sulfirten Producte und durch Kuppeln mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gewinnen lassen. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass sehr werthvolle Farbstoffe erhalten werden, wenn man als dritte Componente diejenige 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure verwendet, welche aus der Naphtylamintrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 durch Verschmelzen mit Alkalien entsteht.

Besonderen Werth beanspruchen:

1. Diejenigen Farbstoffe, welche aus den Tetrazoverbindungen der Diamine: Benzidin, Tolidin, Monoäthoxydiphenyl, Monoäthoxyphenyltolyl und Dianisidin durch Kuppeln mit 1 Mol. Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresolcarbonsäure, $COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$) und 1 Mol. α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren und Kuppeln mit der genannten 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure entstehen.

2. Diejenigen, welche durch Sulfiren der gemischten, aus Tetrazodiphenylchlorid und 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. Salicylsäure, o-Oxy-m-toluylsäure (o-Kresolcarbonsäure, $COOH:OH:CH_3 = 1:2:3$) bezw. der oben genannten o-Oxy-p-toluylsäure entstehenden Producte, durch Weiterdiazotiren und Kuppeln mit jener 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure erhalten werden.

Das Verfahren zur Herstellung der erstgenannten Gruppe, welches demjenigen des Patentes Nr. 57331 entspricht, sei durch folgendes Beispiel erläutert:

I. Farbstoff aus Benzidin + Salicylsäure + α-Naphtylamin (weiter diazotirt) + 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure.

25,5 kg des in bekannter Weise darstellbaren Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin werden mit Wasser angeschlämmt und mit einer wässerigen Lösung von 3,5 kg Nitrit versetzt. Nachdem auf 0° abgekühlt worden ist, wird mit Salzsäure angesäuert. Innerhalb 12 Stunden ist die Diazotirung beendigt. Man filtrirt und trägt die braunrothe Diazoverbindung in eine wässerige, mit etwa 60 kg Soda versetzte Auflösung von 32 kg amidonaphtoldisulfosaurem Natron ein. Die Farbstoffbildung, welche momentan beginnt, wird durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Der durch Abfiltriren etc. in üblicher Weise isolirte Farbstoff erzeugt auf Baumwolle im alkalischen Bade grüne Nuancen.

Die unter 2. aufgeführten Farbstoffe werden in analoger Weise wie diejenigen des Patentes Nr. 61950 gewonnen.

II. Farbstoff aus Benzidin + Salicylsäure + α-Naphtylamin, zunächst sulfirt, dann weiter diazotirt + 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure.

25,5 kg des Farbstoffes: Tetrazodiphenyl + Salicylsäure + α-Naphtylamin werden in gut getrocknetem Zustande bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur in ungefähr die dreifache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Die Sulfurirung ist beendet, sobald eine Probe sich in Alkali klar löst. Man giesst dann das Sulfurirungsgemisch auf Eis, filtrirt den Niederschlag ab, löst denselben in Alkali, kühlt ab, setzt eine wässerige Auflösung von 7 kg Nitrit hinzu und säuert an. Wenn nach mehrstündigem Stehen die Diazotirung vollendet ist, trägt man das so erhaltene Reactionsgemisch in eine wässerige, mit Soda versetzte Auflösung von 32 kg amidonaphtoldisulfosaurem Natron ein. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendigt; der Farbstoff wird wie üblich isolirt. Derselbe färbt Baumwolle im alkalischen Bade grün an.

Die mittelst dieser neuen Farbstoffe erhaltenen Nuancen sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

1. Tetrazodiphenylchlorid + Salicylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . grün
2. Tetrazodiphenylchlorid + o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . grün

3. Tetrazoditolylchlorid + Salicylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . graugrün
4. Tetrazoditolylchlorid + o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . graugrün
5. Tetrazomonoäthoxydiphenylchlorid + Salicylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . grün
6. Tetrazomonoäthoxydiphenylchlorid + o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . grün
7. Tetrazomonoäthoxyphenyltolylchlorid + Salicylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . graugrün
8. Tetrazomonoäthoxyphenyltolylchlorid + o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . graugrün
9. Tetrazodiäthoxydiphenylchlorid + Salicylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . graugrün
10. Tetrazodiäthoxydiphenylchlorid + o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin weiter diazotirt und mit Amidonaphtoldisulfosäure gekuppelt . . . . . graugrün
11. Tetrazodiphenylchlorid + Salicylsäure + α-Naphtylamin zunächst sulfirt, dann diazotirt und mit 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure gekuppelt . . . . . dunkelgrün
12. Tetrazodiphenylchlorid + o-Oxy-p-toluylsäure + α-Naphtylamin zunächst sulfirt, dann diazotirt und mit 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure gekuppelt . . . . grün
13. Tetrazodiphenylchlorid + o-Oxy-m-toluylsäure + α-Naphtylamin zunächst sulfirt, dann diazotirt und mit 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure gekuppelt . . . . grün.

Wie ersichtlich, werden bei Verwendung der 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure durchweg grüne Nuancen erhalten; dieselben sind durch ihre grosse Alkali- und Lichtechtheit ausgezeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen der im Hauptpatente und den früheren Zusätzen gekennzeichneten Art mit derjenigen 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure in Endstellung, welche durch Verschmelzen der im Patente Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtylamintrisulfosäure erhalten werden kann, darin bestehend, dass man

1. an Stelle der im Patente Nr. 57331 und dessen Zusatz, dem Patente Nr. 61949, benutzten Naphtolsulfosäuren, hier die

1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure mit den Diazoverbindungen der durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresolcarbonsäure, $COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$) und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden gemischten Farbstoffe combinirt,

2. an Stelle der im Patent Nr. 57331 und dessen Zusatz, dem Patente Nr. 61949, angewendeten gemischten Farbstoffe hier die entsprechenden gemischten Farbstoffe aus 1 Mol. Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl, 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresotinsäure, $COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$) und 1 Mol. α-Naphtylamin verwendet, dieselben weiter diazotirt und anstatt mit den im Hauptpatente und dessen Zusatz benutzten Naphtolsulfosäuren hier mit der 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure vereinigt,
3. die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin erhaltenen gemischten Farbstoffe zunächst sulfirt, dann nach dem Verfahren des Hauptpatentes diazotirt, und anstatt auf die im Patente Nr. 61950, dem zweiten Zusatz zum Patente Nr. 57331, genannten Phenole und Amine hier auf die 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure einwirken lässt,
4. für die o-Oxy-p-toluylsäure in dem Verfahren des Patentes Nr. 61950, dem zweiten Zusatz zum Patente Nr. 57331, hier die o-Oxy-m-toluylsäure (o-Kresolcarbonsäure, $COOH:OH:CH_3 = 1:2:3$) setzt und demgemäss den aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. o-Oxy-m-toluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden gemischten Farbstoff zunächst sulfirt, dann nach dem Verfahren des Hauptpatentes diazotirt und anstatt mit den im Patente Nr. 61950 genannten Phenolen und Aminen hier mit der 1.7-Amidonaphtol-β-disulfosäure kuppelt.

Nr. 65515. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung brauner basischer Disazofarbstoffe aus m-Phenylendiamin.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 57429 vom 30. November 1890.

Vom 1. Mai 1892.

Man erhält braune Farbstoffe, welche sich ebenso wie die im Hauptpatente beschriebenen ganz besonders zum Färben von Leder und Jute eignen, wenn man in der im Patent Nr. 57429 beschriebenen Combination von 2 Mol. p-Diazoacetanilid mit 1 Mol. β-Diazoacetanilid ersetzt durch 1 Mol. m-Phenylendiamin, 1 Mol. der Diazoverbindung folgender Körper: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (roh) und das

entstandene Combinationsproduct mit starker Salzsäure in der Wärme behandelt.

Man kann auf das m-Phenylendiamin erst das p-Diazoacetanilid und dann die Diazoverbindung eines der genannten Körper, oder umgekehrt einwirken lassen.

Das Verfahren ist dem im Hauptpatente beschriebenen analog.

Beispiel:

Farbstoff aus 1 Mol. m-Phenylendiamin, 1 Mol. Diazobenzol, 1 Mol. p-Diazoacetanilid.

9,3 Theile salzsaures p-Amidoacetanilid werden in 250 Thln. Wasser gelöst und mit 5 Thln. Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B. und der berechneten Menge (= 3,5 Thln.) Natriumnitrit diazotirt; die Diazolösung wird zu einer mit 11 Thln. Soda versetzten Lösung von 10,6 Thln. m-Phenylendiamin in 500 Thln. Wasser zugefügt. Hierzu giebt man eine Lösung von Diazobenzolchlorid, dargestellt aus 4,65 Thln. Anilin, 3,5 Thln. Natriumnitrit und 5 Thln. Salzsäure ($22^1/_2{}^0$ B.).

Die Mischung wird unter Umrühren 24 Stunden stehen gelassen, danach filtrirt, der Rückstand gepresst und getrocknet. Dieser Rückstand wird mit 100 Thln. Salzsäure von 20^0 B. $1^1/_2$ Stunden auf 95 bis 100^0 erhitzt. Die Farbstofflösung wird in Wasser gegossen und mit Kochsalz und Chlorzink ausgesalzen. Der ausgeschiedene Farbstoff bildet ein schwarzes, glänzendes Pulver, ist in Wasser leicht löslich und färbt Jute und Leder braun.

Die Eigenschaften der sämmtlichen Farbstoffe sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Farbstoff aus	Farbe des Zwischenproductes	Farbe des fertigen Farbstoffes	Lösung in conc. Schwefelsäure	Auf Zusatz von Alkali zur wässerigen Lösung	Mit Zink und Salzsäure	Färbt Leder und Jute
1 Mol. p-Diazoacetanilid 1 „ Diazobenzol 1 „ m-Phenylendiamin	Rothbraun	schwarzes glänzendes Pulver	Braun	Braune Fällung	Entfärbung	Gelbbraun
1 „ p-Diazoacetanilid 1 „ o-Diazotoluol 1 „ m-Phenylendiamin	Rothbraun	schwarzes glänzendes Pulver	Braun	Braune Fällung	Entfärbung	Schmutzigbraun
1 „ p-Diazoacetanilid 1 „ p-Diazotoluol 1 „ m-Phenylendiamin	Rothbraun	schwarzes glänzendes Pulver	Braun	Braune Fällung	Entfärbung	Gelbbraun
1 „ p-Diazoacetanilid 1 „ Diazoxylol 1 „ m-Phenylendiamin	Rothbraun	schwarzes glänzendes Pulver	Rothbraun	Braune Fällung	Entfärbung	Röthlichbraun

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung brauner basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der Combination aus 2 Mol. p-Diazoacetanilid und 1 Mol. m-Phenylendiamin hier die Producte aus je 1 Mol. p-Diazoacetanilid und diazotirtem Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin mit 1 Mol. m-Phenylendiamin mit concentrirter Salzsäure erhitzt.

Nr. 65651. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von primären Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. Februar 1891.

Gewisse Amidonaphtolsulfosäuren besitzen die Fähigkeit, sich mit Disazoverbindungen zu zwei unter sich verschiedenen Farbstoffreihen zu verbinden, je nachdem man sauer oder alkalisch combinirt. Lässt man nun hinter einander zwei gleiche oder verschiedene Disazoverbindungen abwechselnd in saurer und in alkalischer Flüssigkeit einwirken, so entstehen Disazofarbstoffe von zum Theil sehr werthvollen Eigenschaften. Sie zeichnen sich durch ihre tiefen dunkelblauen bis dunkelgrünen Töne aus. Die Färbungen zeigen einen hohen Grad von Echtheit. Bemerkenswerth ist ferner die Fähigkeit der Farbstoffe, sich auf chromgebeizter Wolle fixiren zu lassen.

Zunächst hat sich die Amidonaphtoldisulfosäure H als bestes Ausgangsmaterial erwiesen. Dieselbe wird am einfachsten in der Weise dargestellt, dass man die Diamidonaphtalin-α-disulfosäure (Beilstein 3, 1025) mit Mineralsäuren erhitzt. Die H-Säure hat vermuthlich die Constitution

$$OH:SO_3H:SO_3H:NH_2 = 1:3:6:8.$$

Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Die neutralen Salze sind leicht löslich. Mit salpetriger Säure bildet sich die Diazoverbindung, welche sich aus der Lösung in Form gelber, zarter Nadeln abscheidet; diese Diazoverbindung wird durch Alkalien violett gefärbt. Zur Darstellung der Farbstoffe wird diese Säure z. B. zuerst in saurer Lösung mit einem Aequivalent der Diazoderivate von m- oder p-Nitranilin oder Amidoazobenzol combinirt und das Product weiter in alkalischer Lösung mit einem Aequivalent einer gleichen oder einer anderen Diazoverbindung verbunden.

Beispiel I.

13,8 kg p-Nitranilin werden in salzsaurer Lösung diazotirt. Man giebt dann eine neutrale Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H hinzu, so dass die Endreaction stark sauer bleibt. Es entsteht eine rothe Lösung, aus der sich der Farbstoff nur theilweise ausscheidet. Macht man nun mit Soda schwach alkalisch, so geht alles mit blauer

Farbe in Lösung. In die alkalisch gehaltene Flüssigkeit lässt man die Diazoverbindung von weiteren 13,8 kg p-Nitranilin einfliessen. Der Farbstoff scheidet sich sofort vollständig aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlich grün; auf Wolle wird ein echtes, tiefes Grünschwarz erzeugt.

Beispiel II.

19,7 kg Amidoazobenzol werden diazotirt und in salzsaurer Lösung mit 32 kg H-Säure combinirt. Der entstandene braunrothe Niederschlag geht auf Zusatz von Soda mit blauer Farbe in Lösung. Man giebt dann die Diazoverbindung von 19,7 kg Amidoazobenzol hinzu. Aus der grünen Lösung, welche den fertigen Farbstoff enthält, wird letzterer mit Kochsalz abgeschieden. Er färbt Wolle grünschwarz.

Beispiel III.

Zu der wie im Beispiel I. erhaltenen alkalischen Lösung des Monoazofarbstoffes aus p-Nitranilin lässt man die Diazoverbindung von 9,3 kg Anilin einfliessen. Der Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt Wolle schwärzlich blaugrün.

Beispiel IV.

Zu der alkalischen Lösung des aus 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H und 13,8 kg m-Nitranilin in saurer Lösung gebildeten Farbstoffes wird die Diazoverbindung hinzugegeben, welche man erhält, indem man 31 kg α-Naphtylamindisulfosäure diazotirt, mit 14 kg α-Naphtylamin combinirt und weiter diazotirt. Der gebildete Farbstoff ist leicht löslich. Er färbt Wolle graugrün, ebenso ungebeizte Baumwolle. Die Färbungen zeichnen sich durch eine hervorragende Lichtechtheit aus.

Beispiel V.

Lässt man die aus 9,1 kg Benzidin erhaltene Tetrazoverbindung auf die nach Beispiel I. erhaltene Lösung des Nitranilinmonoazofarbstoffes einwirken, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle blauschwarz, ungebeizte Baumwolle grünschwarz färbt. Letztere Färbung besitzt eine bedeutende Waschechtheit.

In gleicher Weise erhält man eine grosse Anzahl ähnlicher Producte. Die Nuance der wichtigsten Farbstoffe ist in nebenstehender Tabelle angegeben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von primären Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H, darin bestehend, dass die aus einem Aequivalent dieser Säure mit einem Aequivalent p- oder m-Diazonitrobenzol, Diazoazobenzol in saurer Lösung gebildeten Farbstoffe in alkalischer Lösung mit Diazokörpern combinirt werden, und zwar:

a) je ein Aequivalent derselben mit einem Aequivalent der Diazoderivate von Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, Sulfanil-

Alkalisch weiter combinirt mit	Amidonaphtoldisulfosäure H sauer combinirt mit			
	p-Nitranilin	m-Nitranilin	Amidoazobenzol	
Anilin	grünschwarz	schwarzblau	graugrün	auf Wolle
o-Toluidin	„	„	„	
p-Toluidin	„	„	„	
m-Xylidin	„	„	„	
Sulfanilsäure	„	„	„	
o-Toluidinsulfosäure	„	„	„	
m-Nitranilin	blauschwarz	blauschwarz	olive	
p-Nitranilin	grünschwarz	grünschwarz	schwarzolive	
Amidoazobenzol	schwarzgrün	schwarzgrün	olive	
Amidoazotoluol	„	„	olive	
α-Naphtylamin	„	„	graugrün	
β-Naphtylamin	„	blauschwarz	„	
Naphthionsäure	„	„	„	
β-Naphtylaminsulfosäure F	grünschwarz	schwarzblau	„	
β-Naphtylaminsulfosäure Brönner	„	blauschwarz	„	
α-Naphtylamindisulfosäure Patent Nr. 41957	„	grünschwarz	grünschwarz	
α-Naphtylamindisulfosäure Patent Nr. 27316	„	„	„	
β-Naphtylamin-γ-disulfosäure	schwarzblau	blauschwarz	„	
α-Amidonaphtalin-α-disulfosäure	graugrün	grünschwarz	grauschwarz	auf Baumwolle
Benzidin	schwarzgrün	„	grünlichgrau	
Tolidin	graugrün	„	„	
Diamidoäthoxydiphenyl	„	graugrün	„	
Diamidodiphenoläther	„	„	„	

säure, o-Toluidinsulfosäure, m-Nitranilin, p-Nitranilin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), α-Naphtylamindisulfosäure Patent Nr. 41957, α-Naphtylamindisulfosäure Patent Nr. 27346, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Amidoazonaphtalin-α-disulfosäure, oder

b) je 2 Aeq. derselben mit 1 Aeq. der Tetrazoderivate von Benzidin Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther.

Nr. 65834. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen substantiven Trisazofarbstoffes aus Amidobenzolazo-naphtylamin und Naphtylendiaminsulfosäure.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 27. März 1892.

Die Naphtylendiaminsulfosäure ($NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 4 : 6$), welche aus der α-Naphtylamindisulfosäure II. des Patentes Nr. 41957 erhalten werden kann, liefert mit gewissen Tetrazoverbindungen werth-

volle Farbstoffe. Diese Farbstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser besitzen und in neutralem oder sehr schwach saurem Bade Wolle und Baumwolle gleichzeitig anfärben. Zugleich theilen diese Farbstoffe mit einigen anderen Farbstoffen aus gewissen Amidonaphtolsulfosäuren die werthvolle Eigenschaft, sich auf der Faser abermals diazotiren zu lassen und dann in Combination mit Aminen, Phenolen u. s. w. neue Farbstoffe zu bilden.

Die zur Anwendung kommende Naphtylendiaminsulfosäure wird dargestellt, indem die α-Naphtylamindisulfosäure II. des Patentes Nr. 41957 mit Aetznatron so weit verschmolzen wird, dass nur eine Sulfogruppe austritt, wobei eine α-Amido-β-naphtolsulfosäure entsteht. Wird letztere im Druckkessel mit Ammoniak erhitzt, so entsteht die bis jetzt unbekannte $\alpha\beta$-Naphtylendiamin-α-sulfosäure,

$$NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 6 : 4.$$

Die freie Naphtylendiaminsulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem leichter und krystallisirt daraus in Nädelchen. Das Ammoniaksalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in prächtig glänzenden Blättern. Das in breiten Nadeln krystallisirende Natronsalz ist in Wasser leichter löslich. Auch die Salze der Erdalkalien sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Als werthvollste Combination hat sich diejenige erwiesen, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins auf die beschriebene Naphtylendiaminsulfosäure entsteht. Dieser Farbstoff färbt Baumwolle tief blauschwarz an; die Farbe lässt sich durch Diazotiren auf der Faser und Combination mit m-Phenylendiamin in ein tiefes Reinschwarz überführen.

Beispiel zur Darstellung des Farbstoffes.

25 kg Amidobenzolazo-α-naphtylamin werden mit 70 kg Salzsäure von 30 Proc. und 14 kg Natriumnitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt. Nach kurzem Stehen lässt man dieselbe langsam und unter gutem Umrühren in eine auf 5 bis 8° abgekühlte Lösung von 52 kg Naphtylendiaminsulfosäure und 60 kg Soda einfliessen, wobei sich der Farbstoff beinahe sofort abscheidet.

Der neue Farbstoff bildet ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver, das sich in Wasser leicht mit violetter Farbe löst.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen substantiven Trisazofarbstoffes, darin bestehend, dass man die aus p-Amidobenzolazo-α-naphtylamin entstehende Tetrazoverbindung auf 2 Mol. Naphtylendiaminsulfosäure ($NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 4 : 6$) einwirken lässt.

Nr. 65863. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 29. December 1891.

10,1 kg Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) werden in 25 Liter 8 proc. Natronlauge gelöst, mit einer Lösung von 6,9 kg Nitrit in 200 Liter Wasser und der nöthigen Menge Eis versetzt. Diese Mischung lässt man ganz langsam in ein Gemenge von 43 Liter Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B., 200 Liter Wasser und Eis einfliessen. Nachdem die Diazotirung beendet ist, giesst man die Lösung des Diazokörpers in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10,3 kg m-Phenylendiaminsulfat in 300 Liter Wasser. Sofort beginnt die Ausscheidung eines bräunlichschwarzen Pulvers, des sogenannten Zwischenproductes, dessen Bildung nach etwa vier Stunden beendet ist.

Man lässt nun unter zeitweiligem Umrühren zwei Tage lang stehen und dabei die Temperatur allmälig auf 20° C. steigen; zum Schluss wird rasch auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten lässt man die saure Flüssigkeit über ein Filter ab, löst die zurückbleibende Farbstoffsäure unter Zusatz von Soda in heissem Wasser und salzt kochend heiss aus.

Die Umwandlung des Zwischenproductes kann auch in folgender Weise bewerkstelligt werden: Sobald eine Probe auf Papier an dem sich nicht mehr färbenden Auslauf erkennen lässt, dass die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist, setzt man eine eiskalte concentrirte Lösung von 70 kg essigsaurem Natrium hinzu und lässt die Masse während zweier Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren stehen. Danach wird eine Lösung von 35 kg Soda hinzugefügt, langsam erwärmt und schliesslich kochend heiss ausgesalzen. Behandelt man das sogenannte Zwischenproduct, sobald dessen Bildung vollendet ist, ohne Weiteres mit Soda, Ammoniak oder Aetznatron, so erhält man in allen Fällen einen Farbstoff, welcher in der Nuance etwas rother ist, als der mit essigsaurem Natrium dargestellte, im Uebrigen aber diesem sich gleich verhält.

Der Farbstoff bildet ein schwärzliches Pulver, welches in Wasser mit brauner Farbe löslich, in Alkohol unlöslich ist.

Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit schmutzig violettrother Farbe.

Der neue braune Farbstoff dient vorzugsweise zum Färben von Baumwolle im alkalischen Bade; er färbt die Faser in gelblichbraunen Tönen und zeichnet sich durch hervorragende Seifenechtheit aus.

Das Verfahren zur Darstellung des neuen Farbstoffes unterscheidet sich von denjenigen des Patentes Nr. 51662 in folgenden Punkten:

1. Zur Herstellung des neuen Farbstoffes wird auf 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) nur 1 Mol. m-Phenylendiamin verwendet, während zur Darstellung der Bismarckbraunsulfosäure 2 Mol. Phenylendiamin verbraucht werden. Diese Aenderung in den Mengenverhältnissen, dem genannten Patente gegenüber, ist von grundlegender Bedeutung, weil dadurch die Bildung eines Farbstoffes mit neuen Eigenschaften herbeigeführt wird.

2. Die Combination der diazotirten Toluylendiaminsulfosäure mit 1 Mol. m-Phenylendiamin muss zunächst bei Gegenwart einer Mineralsäure ausgeführt werden, weil sich sonst die Tetrazoverbindung, wie bei der Darstellung der Bismarckbraunsulfosäure, sofort mit 2 Mol. m-Phenylendiamin vereinigt. Erst wenn sich aus dem Tetrazochlorid und 1 Mol. m-Phenylendiamin das sogenannte Zwischenproduct gebildet hat, wird die Umwandlung desselben in den neuen Farbstoff durch tagelanges Stehenlassen mit oder ohne Zusatz von essigsaurem Natrium, Soda, Ammoniak oder Aetznatron bewerkstelligt.

Der Farbstoff unterscheidet sich in den in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Punkten charakteristisch von demjenigen des Patentes Nr. 51662.

Eigenschaften	Farbstoff aus Toluylendiaminsulfosäure	
	mit 1 Mol. m-Phenylendiamin	mit 2 Mol. m-Phenylendiamin
Aussehen des Farbstoffes	Fast schwarzes Pulver	Braunrothes Pulver
Farbe der wässerigen Lösung	Braun	Orange
Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Schmutzig violettroth	Braungelb
Löslichkeit in 94 proc. Alkohol	Selbst in der Hitze unlöslich	Schon in der Kälte mit gelber Farbe löslich

Bezüglich der neuen technischen Resultate, die mit dem Farbstoff aus 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin erzielt werden können, sei Folgendes bemerkt:

Der Farbstoff zeichnet sich durch eine brauchbare Nuance, sehr leichtes Aufgehen und eine hervorragende Seifenechtheit aus. Auch die Wasserechtheit ist eine gute. Der Farbstoff aus 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure und 2 Mol. m-Phenylendiamin ist dagegen technisch kaum brauchbar.

Eigenschaften der Färbungen auf Baumwolle	Farbstoff aus Toluylendiaminsulfosäure	
	mit 1 Mol. m-Phenylendiamin	mit 2 Mol. m-Phenylendiamin
Aussehen	Ziegelbraun	Bräunliches Orange
Verhalten beim Färben	Das Farbbad wird ziemlich erschöpft, d. h. ein „Nachzug" giebt nur eine ganz magere Färbung	Das Farbbad wird nicht erschöpft in Folge des schwierigen Aufgehens des Farbstoffes. Der „Nachzug" ist ebenso intensiv gefärbt wie die erste Färbung; die Nuance ist zugleich reiner.
Seifenechtheit	Ganz hervorragend. Seife zieht nur sehr wenig ab	Gering. Seife zieht sehr viel ab.
Wasserechtheit	Mit ungefärbtem Baumwollgarn zusammengeflochten und 50 Stunden lang in destillirtes Wasser eingelegt, beschmutzt das gefärbte Strängchen das weisse nur in geringem Grade.	Die ungefärbte Baumwolle nimmt eine ganz intensiv röthlichgelbe Färbung an.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man zunächst in Gegenwart von Mineralsäuren aus 1 Mol. der diazotirten Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$) und 1 Mol. m-Phenylendiamin ein Zwischenproduct darstellt und dieses alsdann durch tagelanges Stehen mit oder ohne Zusatz von essigsaurem Natrium und schliessliches Behandeln mit Soda oder Alkalien in den Farbstoff überführt.

Nr. 66021. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer Disazofarbstoffe aus 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

Vom 25. März 1891.

In dem Patente Nr. 61707 und dem ersten Zusatz sind blauviolette, blaugrüne bis blauschwarze secundäre Disazofarbstoffe beschrieben, welche sich durch ihre klaren Nuancen auszeichnen und hervorragende beizenfärbende Eigenschaften besitzen. Dabei kommen Sulfosäuren des Anilins, Toluidins und Naphtylamins zur Anwendung, deren Diazoverbindungen durch Combination mit α-Naphtylamin Amidoazoverbindungen liefern, welche nach dem Weiterdiazotiren mit 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S gekuppelt werden. In ana-

loger Weise lassen sich auch noch folgende Amidosulfosäuren in vorzüglicher Weise zur Darstellung von beizenfärbenden Disazofarbstoffen benutzen:

1. Xylidinmonosulfosäure aus α-Amido-m-xylol ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$),
2. α-Naphtylamin-o-monosulfosäure des Patentes Nr. 56563,
3. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 56563,
4. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346,
5. α-Naphtylamin-ε-disulfosäure des Patentes Nr. 45776,
6. Amidonaphtolmonosulfosäure G, und
7. 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure, welche beim Verschmelzen der durch auf einander folgendes Nitriren und Reduciren aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entstehenden α-Naphtylamintrisulfosäure erhalten wird.

Die Darstellung der Farbstoffe aus diesen Säuren geschieht nach dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren, indem man die Diazoverbindungen der letztgenannten Amidosulfosäuren mit α-Naphtylamin combinirt, die gebildeten Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit den 1.8-Dioxynaphtalinsulfosäuren kuppelt.

In der folgenden Tabelle sind die Nuancen zusammengestellt, welche man mittelst dieser neuen Farbstoffe auf Wolle in schwachsauren Bädern erhält:

		+ 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	+ 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S
Xylidinmonosulfosäure	+ α-Naphtylamin	blauschwarz	blauschwarz
α-Naphtylamin-o-monosulfosäure des Patentes Nr. 56563	+ α-Naphtylamin	blauschwarz	rothstichig braun
α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 56563	+ α-Naphtylamin	blau	grünstichig blau
α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346	+ α-Naphtylamin	grünstichig blau	grünstichig blau
α-Naphtylamin-ε-disulfosäure des Patentes Nr. 45776	+ α-Naphtylamin	rothstichig blau	grünstichig blau
Amidonaphtolmonosulfosäure G	+ α-Naphtylamin	blauschwarz	grünstichig grau
1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure	+ α-Naphtylamin	rothstichig blau	rothviolett

In stärkeren Ausfärbungen sind die Nuancen, namentlich die unter Verwendung von 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S erhaltenen, blauschwarz, grünschwarz bis rein schwarz.

Auf chromgebeizter Wolle erhält man im Allgemeinen grünliche Nuancen.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 61707 und des ersten Zusatzes zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort angewendeten Amidosulfosäuren hier:

1. Xylidinmonosulfosäure aus α-Amido-m-xylol ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$),
2. α-Naphtylamin-o-monosulfosäure des Patentes Nr. 56563,
3. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 56563,
4. α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27364,
5. α-Naphtylamin-ε-disulfosäure des Patentes Nr. 45776,
6. Amidonaphtolmonosulfosäure G, bezw.
7. 1.8-Amidonaphtol-β-disulfosäure, welche beim Verschmelzen der durch auf einander folgendes Nitriren und Reduciren aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entstehenden α-Naphtylamintrisulfosäure erhalten wird,

diazotirt, mit α-Naphtylamin kuppelt und die so erhaltenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit der 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S bezw. der 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S vereinigt.

Nr. 66060. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin.

Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 65212 vom 30. October 1891.

Vom 7. April 1892.

Dinitrooxaniliddisulfosäure, deren Darstellung in der Patentschrift Nr. 65212 beschrieben ist, lässt sich nicht bloss beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck, sondern auch in einfacherer Weise durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch Abspaltung der Sulfogruppe und des Oxalylrestes in o-Nitranilin überführen.

Eine analoge Abspaltung der Sulfogruppe mittelst verdünnter Schwefelsäure aus der o-Nitrosulfanilsäure ist in den Ber. 25, 988 beschrieben.

Die Dinitrooxaniliddisulfosäure, wie sie nach dem Hauptpatente ohne Isolirung aus der in Schwefelsäure vertheilten Oxaniliddisulfosäure durch Nitriren entsteht, wird mit so viel Wasser versetzt, dass die Masse bei 120 bis 150° kocht. Nach anfänglicher Gasentwickelung in Folge der Zerstörung des Oxalylrestes findet allmälig ruhiges Sieden statt. Man kocht am Rückflusskühler je nach der höheren oder niederen Temperatur etwa zwei bis vier Stunden lang, lässt in so viel Wasser fliessen, dass eine filtrirte Probe durch weiteren Wasserzusatz

auch nach längerem Stehen klar bleibt, und filtrirt das in gelbbraunen Flocken ausgeschiedene Nitranilin nach einiger Zeit ab. Die Ausbeute beträgt etwa 75 Proc. der theoretischen, auf rohes Oxanilid berechnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitranilin, darin bestehend, dass man aus Dinitrooxaniliddisulfosäure die Abspaltung des Oxalrestes und der Sulfogruppe, welche nach dem Hauptpatente durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck geschieht, hier durch Erhitzen mit verdünnter, bei 120 bis 150° kochender Schwefelsäure im offenen Gefässe bewirkt.

Nr. 66351. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 65651 vom 28. Februar 1891.

Vom 7. Juni 1891.

Im Patente Nr. 65651 ist unter Beispiel V. ein Disazofarbstoff beschrieben, der erhalten wird durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl auf 2 Mol. des Azofarbstoffes, erzeugt aus 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer Lösung.

Die Tetrazoverbindungen der Paradiamine vermögen aber auch mit 1 Mol. des einfachen, sauer gebildeten Nitranilinamidonaphtoldisulfosäure-(H)-Farbstoffes sogenannte Zwischenkörper zu bilden, welche dann mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe bilden.

Beispiel: 13,8 kg p-Nitranilin werden in salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer neutralen oder angesäuerten Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Soda alkalisch gemacht und eine Lösung von 18,4 kg tetrazotirtem Benzidin zugesetzt. Der Zwischenkörper fällt in der alkalischen Lösung sofort als schwarzer Niederschlag aus. Man lässt eine Lösung von 15 kg salicylsaurem Natron einfliessen. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet, man salzt den theilweise in Lösung gegangenen Farbstoff aus. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade, ungebeizte Baumwolle in salzhaltigem, neutralem oder in schwach alkalischem Bade grün. Ersetzt man die Salicylsäure durch äquivalente Mengen nachstehend bezeichneter Amine und Phenole, so werden Farbstoffe von folgenden Nuancen erhalten:

m-Phenylendiamin	Grauschwarz,
m-Toluylendiamin	Grünschwarz,
Metoxydiphenylamin	Grau,
Dimethyl-m-phenylendiamin	Graublau,
Phenol	Grün,
Resorcin	Grün,
Salicylsäure	Grün,

α-Naphtol	Blaugrau,
β-Naphtol	Blaugrau,
Dioxynaphtalin (2.7)	Grau,
α-Naphtylamin	Grüngrau,
Aethoxy-α-naphtylamin	Blau,
β-Naphtylamin	Schwarz,
β-Naphtolsulfosäure (Schäffer)	Violett,
β-Naphtolmonosulfosäure (F)	Violettschwarz,
α-Naphtol-α-monosulfosäure	Rothblau,
β-Naphtoldisulfosäure (R)	Blau,
β-Naphtol-δ-disulfosäure (Patent Nr. 44079)	Blau,
α-Naphtoldisulfosäure (S)	Blau,
α-Naphtylaminsulfosäure (Piria)	Grünschwarz,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (F)	Grünschwarz,
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner)	Grau,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346)	Grünblau,
γ-Amidonaphtoldisulfosäure (sauer)	Blauschwarz,
γ-Amidonaphtoldisulfosäure (alkalisch)	Blauschwarz,
Amidonaphtoldisulfosäure (H)	Blau,
Chrysoïdin	Olive,
Bismarckbraun	Olive,
β-Naphtol-γ-disulfosäure (G)	Grünblau.

Ersetzt man das Tetrazodiphenyl durch analoge Tetrazoverbindungen, wie z. B. von Tolidin, Aethoxydiamidodiphenyl, so werden weder die Nuancen, noch die Eigenschaften oben erwähnter Farbstoffe merklich verändert.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 65651, darin bestehend, dass der aus p-Nitrodiazobenzol und Amidonaphtoldisulfosäure (H) in saurer Lösung gebildete Farbstoff statt mit $^1/_2$ Aeq. Tetrazodiphenyl, hier mit 1 Aeq. Tetrazodiphenyl zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser weiter combinirt wird mit 1 Aeq. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Dimethyl-m-phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, Dioxynaphtalin (2.7), α-Naphtylamin, Aethoxy-α-naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), β-Naphtolmonosulfosäure (F), α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtol-δ-disulfosäure (Patent Nr. 44079), α-Naphtoldisulfosäure S, α-Naphtylaminsulfosäure (Piria), β-Naphtylaminmonosulfosäure F, β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner), α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346), γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer), γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch), Amidonaphtoldisulfosäure H, Chrysoïdin, Bismarckbraun, β-Naphtol-γ-disulfosäure (G).

2. Die Abänderung in dem Verfahren des Anspruches 1., darin bestehend, dass an Stelle von Tetrazodiphenyl das Tetrazoditolyl oder Tetrazoäthoxydiphenyl verwendet und die Zwischenkörper mit Phenol combinirt werden.

Nr. 66371. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung aus Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 21. Mai 1889.

Wolle violett bis blauschwarz färbende Farbstoffe bilden sich, wenn man die Diazoverbindungen, welche durch Paarung von Diazosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgender Diazotirung entstehen, auf Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Alkali, in neutraler, alkalischer oder essigsaurer Lösung einwirken lässt.

Beispiel.

Farbstoff aus α-Diazonaphtalinazo-o-toluolsulfosäure.

20,9 kg o-toluidinsulfosaures Natron werden in 250 Liter Wasser gelöst, mit 25 kg 30 proc. Salzsäure und einer Lösung von 7 kg Nitrit versetzt; nach einer Stunde lässt man eine Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 450 Liter Wasser unter Rühren zufliessen.

Es bildet sich sofort das Amidoazoproduct, welches nach 24 Stunden unter guter Kühlung mit einer Lösung von 7 kg Nitrit versetzt wird. Nach längerem Rühren ist alles Nitrit verbraucht und die Diazotirung vollendet.

Man kann auch so verfahren, dass man das gebildete Condensationsproduct in das Natronsalz verwandelt, dieses in der zur Lösung eben hinreichenden Wassermenge löst, dann 7 kg Nitrit hinzufügt und behufs Diazotirung unter Rühren und Kühlen 36 kg Salzsäure einfliessen lässt. Das fertig gebildete Diazoazoproduct lässt man auf eine alkalische Lösung oder eine mit essigsaurem Natron (20 kg) versetzte Lösung von 37 kg Dioxynaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser einwirken. Der fertig gebildete Farbstoff wird mit Kochsalzlösung ausgefällt.

Die in dem Beispiele angegebene Menge o-toluidindisulfosaures Natron kann durch eine äquivalente Menge einer anderen Amidosulfosäure ersetzt werden. Je nach der Wahl der Componenten erhält man verschieden gefärbte und verschieden lösliche Endproducte. So z. B. wird die Nuance viel blaustichiger, wenn man Naphtylaminsulfosäuren, und die Löslichkeit in Wasser bedeutend grösser, wenn man Polysulfosäuren anwendet.

Azofarbstoffe aus 1.4-Naphtylendiamin.

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von ClH zur wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von NH_3	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser
Sulfanilsäure .	bräunlich-schwarz mit Metallglanz	roth-violett	roth-violett	blau-violett	gelblich-grün	violett
o-Toluidinsulfosäure	ebenso	blau-violett	roth-violett	schiefer-blau	bläulich-grün	blau-violett
p-Toluidinsulfosäure	ebenso	intensiv reinblau	dunkel-blau-violett	graublau	gelblich-grün	reinblau
Xylidinsulfosäure	grünlich-schwarz mit Metallglanz	roth-violett	roth-violett	schwarz mit violettem Stich	grünlich-schwarz	roth-violett
Amidophenolsulfosäure . .	ebenso	blau-violett	roth-violett	graublau	dunkel-grün	roth-violett
Amido-o-kresolsulfosäure . .	ebenso	blau-violett	roth-violett	schiefer-blau	dunkel-grün	roth-violett
Amido-p-kresolsulfosäure . .	ebenso	dunkel-blau-violett	roth-violett	intensiv reinblau	dunkel-grün	roth-violett
β-Naphtylamin-α-sulfosäure .	bräunlich-schwarz mit lebhaftem Glanz	grünlich-blau	schiefer-blau	grünlich-blau	grünlich-schwarz	blau-grün
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure .	ebenso	schwach violettes Blau	schwach roth-violett	schiefer-blau	schmutzig-grün	blau-violett
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure .	grünlich-schwarz mit Metallglanz	violett	roth-violett	schiefer-blau	gelblich-grün	schwach roth-violett
β-Naphtylamindisulfosäure G	grünlich-schwarz mit schwachem Metallglanz	reinblau	grünlich-blau	intensiv reinblau	schmutzig gelblich-grün	reinblau
β-Naphtylamindisulfosäure R	grauviolettes Schwarz mit Metallglanz	reinblau	reinblau (unverändert)	schiefer-blau	schmutzig bläulich-grün	reinblau
β-Naphtylamindisulfosäure Pat. Nr. 27346	bräunlich-schwarz mit Metallglanz	schwach roth-violett	roth-violett	intensiv reinblau	reingrün	blau-violett
β-Naphtylamintrisulfosäure .	dunkel-violettes Schwarz mit schwachem Metallglanz	reinblau	grünlich-blau	blaugrün	schwarz mit violettem Stich	reinblau
Naphthionsäure	gelbgrau-schwarz mit schwachem Metallglanz	rehbraun	schwarz-braun	rehbraun (unverändert)	reinblau	gelbgrün

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von ClH zur wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von NH_3	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnen mit Wasser
Naphtalidinsulfosäure . .	intensiv violett mit schwachem Metallglanz	gelblichbraun	grünlichbraun	gelblichbraun (unverändert)	reinblau	gelbgrün
α-Naphtylamindisulfosäure II	blaugraues Schwarz mit schwachem Metallglanz	blau	violett	blau	grünblau	rothblau
α-Naphtylamindisulfosäure III	grünlichschwarz mit schwachem Glanz	reinblau	blauviolett	grünlichblau	bläulichgrün	blau mit violettem Stich
α-Naphtylamintrisulfosäure Pat. Nr. 22545	schwarz mit Kupferglanz	blauviolett	blauviolett	blauviolett	schmutziggrün	blauviolett
Benzidinsulfosäure	bräunlichschwarz mit schwachem Glanz	schwach violettes Blau	schwach rothviolett	intensiv schieferblau	gelblichgrün	blauviolett
Tolidinsulfosäure	grünlichschwarz ohne Glanz	rothviolett	intensiv rothviolett	graues Schieferblau	schmutziggrün	rothviolett

Es ist immer zu verstehen, dass der benannte Körper das erste Glied der nach dem allgemeinen Typus $X—N_2—C_{10}H_6—N_2—C_{10}H_3\begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}$ aufgebauten Farbstoffe repräsentirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer, Wolle blauschwarz färbender Farbstoffe aus Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Alkali, durch Combination derselben mit den Diazoverbindungen, welche man durch Paarung der nachbenannten Amidosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgender Diazotirung der entstandenen Producte erhält.

Die angewendeten Sulfosäuren sind folgende:

Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, Xylidinsulfosäure, Amidophenolsulfosäure, Amidoorthokresolsulfosäure, Amidoparakresolsulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure Pat. Nr. 22346, β-Naphtylamintrisulfosäure, Naphthionsäure, Naphtalidinsulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure II, α-Naphtylamindisulfosäure III, α-Naphtylamintrisulfosäure Patent Nr. 22545, Benzidinsulfosäure, Tolidinsulfosäure.

Nr. 66434. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 60373 vom 26. Mai 1891.

Vom 15. August 1891.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 60373 Benzidin durch p-Phenylendiamin, so gelangt man zu noch schöneren gelben Beizenfarbstoffen. Während sich aber p-Oxyamidodiphenyl direct mit Salicylsäure kuppelt (Patent Nr. 52661), ist dies bei dem analogen p-Amidophenol nicht mehr der Fall, indem dessen Diazoverbindung sich unter keinen Umständen mit Salicylsäure bezw. Kresotinsäure combiniren lässt. Indessen kann man auf Umwegen zu den aus p-Amidophenol und Salicylsäure bezw. deren Homologen bestehenden Azofarbstoffen gelangen, wenn man von der Amidobenzolazosalicylsäure bezw. Amidobenzolazokresotinsäure ausgeht. Diese Säuren lassen sich leicht nach dem im Patente Nr. 46737 angegebenen Verfahren erhalten, indem man diazotirtes Monoacetyl-p-phenylendiamin mit Salicylsäure bezw. den Kresotinsäuren kuppelt und die so erhaltenen Acetylamidobenzolazooxycarbonsäuren durch Kochen mit Säuren in die acetylfreien Verbindungen verwandelt.

Aus den Diazoderivaten der letzteren werden dann weiter durch Kochen mit Wasser bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren die entsprechenden Oxybenzolazooxycarbonsäuren auf bekannte Weise gewonnen, welche als gelbe Beizenfarbstoffe hohen technischen Werth besitzen.

Das Verfahren zur Gewinnung dieser neuen Oxybenzolazooxycarbonsäuren wird durch das folgende Beispiel erläutert:

Darstellung von Oxybenzolazosalicylsäure.

Die aus 10 kg p-Amidoacetanilid aus den Angaben der Patentschrift Nr. 46737 gewonnene Amidobenzolazosalicylsäure wird in bekannter Weise mittelst 4,3 kg Nitrit diazotirt und die innerhalb kurzer Zeit fertig gebildete orangerothe Diazoverbindung abfiltrirt. Letztere wird darauf mit 1000 Liter Wasser und 50 kg Schwefelsäure von 66° B. langsam zum Kochen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung bei dieser Temperatur erhitzt. Nachdem heiss filtrirt worden ist, scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten die Oxybenzolazosalicylsäure in krystallisirter Form aus. Dieselbe wird abfiltrirt und, nachdem sie durch Umlösen gereinigt worden ist, in fester Form oder als Paste benutzt. Die Färbungen, welche mittelst derselben auf chromgebeizter Wolle erzielt werden, besitzen klare, grünlichgelbe Nuance.

Verwendet man in obigem Beispiele an Stelle der Salicylsäure die o- oder m-Kresotinsäure, so gelangt man zu analogen Farbstoffen, welche auf chromgebeizter Wolle fast die gleichen Töne erzeugen, wie obiges Salicylsäureproduct.

Die so erhaltenen Säuren, welche in ihrem Gesammtverhalten einander ähnlich sind, unterscheiden sich wesentlich durch ihre verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser. Während die Oxybenzolazo-p-kresotinsäure in heissem Wasser sehr leicht löslich ist, so dass deren heiss gesättigte wässerige Lösungen beim Erkalten zu einer (nach einiger Zeit krystallinisch werdenden) Gallerte erstarren, löst sich der Farbstoff aus o-Kresotinsäure äusserst schwer in heissem Wasser; die Löslichkeit des Salicylsäurederivats liegt in der Mitte. In Natronlauge lösen sich die genannten drei Säuren mit intensiv goldgelber Farbe; von Schwefelsäure werden sie dagegen mit verschiedener Farbe gelöst, und zwar das Salicylsäurederivat mit rothgelber, das o-Kresotinsäureproduct mit braungelber und das isomere Derivat aus der m-Kresotinsäure mit braunrother Farbe.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 60373 zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Zwischenproducte hier die Diazoverbindungen der nach dem Patent Nr. 46737 aus p-Phenylendiamin einerseits und Salicylsäure, o-Kresotinsäure bezw. m-Kresotinsäure andererseits entstehenden Säuren:

Amidobenzolazosalicylsäure,
Amidobenzolazo-o-kresotinsäure bezw.
Amidobenzolazo-m-kresotinsäure

mit Wasser bei oder ohne Gegenwart von Säuren kocht.

Nr. 66688. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

Vom 14. Juli 1891.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 61707 werden blauviolette, blaugrüne bis schwarze secundäre Disazofarbstoffe erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure, Toluidindisulfosäure, α-Naphtylaminmono- und -disulfosäure, β-Naphtylaminmono- und β-Naphtylamindisulfosäure auf α-Naphtylamin einwirken lässt und die so entstandenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S kuppelt. Wird letztere Säure durch die $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S ersetzt, so gelangt man zu analogen Farbstoffen, welche in der Patentschrift Nr. 62945 beschrieben sind.

In dem Verfahren der genannten zwei Patente kann man nun einerseits an Stelle von α-Naphtylamin als mittlere Componente auch $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol des Patentes Nr. 49448 verwenden, andererseits die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure dieser letzten, $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol als mittlere Componente enthaltenden Farbstoffe auch durch die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure und drittens die in den oben genannten zwei Patenten Nr. 61707 und 62945 als Ausgangsmaterial benutzten Amidosäuren, wie Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure u. s. w., durch p-Amido-o-phenolsulfosäure ersetzen.

Die auf diese Weise erhaltenen blauen Farbstoffe unterscheiden sich von den entsprechenden Producten der oben genannten Patente durch ihre mehr oder weniger grünlichen Nuancen.

Als besonders werthvoll haben sich bislang erwiesen:

1. diejenigen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von diazotirter p-Sulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure ($NH_2:SO_3H:CH_3 = 1:2:4$) oder Xylidinmonosulfosäure, die aus α-Amido-m-xylol ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) durch Sulfiren gewonnen wird, auf $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, durch Weiterdiazotiren der hierbei entstehenden Amidonaphtolazobenzol- (-toluol- bezw. -xylol-) sulfosäuren und durch Combiniren der Diazoproducte mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure erhalten werden;

2. die beiden Farbstoffe, welche aus p-Sulfanilsäure durch Diazotiren und Kuppeln mit $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, durch Weiterdiazotiren der so gebildeten Amidoazoverbindung und Combiniren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure entstehen;

3. der aus diazotirter p-Amido-o-phenolsulfosäure durch Combiniren mit α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren des erhaltenen Amidoazoproductes und Kuppeln mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure entstehende Farbstoff, welcher den in dem Patente Nr. 61707 beschriebenen Producten analog ist.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen secundären Diazofarbstoffe, welche als Derivate des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins sämmtlich beizenfärbende Eigenschaften besitzen, ist den in den Patenten Nr. 61707 und 62945 angegebenen analog und aus folgenden Beispielen ersichtlich:

I. Farbstoff aus p-Sulfanilsäure + $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

17,3 kg p-Sulfanilsäure werden in bekannter Weise mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung lässt man in eine salzsaure Lösung von 15,9 kg $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol einfliessen. Nach kurzem Stehen ist die Bildung der Amidonaphtolazobenzolsulfosäure beendigt und man lässt nun direct eine wässerige Lösung von 7 kg

Natriumnitrit zufliessen. Die Diazoverbindung scheidet sich aus, wird abfiltrirt und in eine mit essigsaurem Natron und wenig Essigsäure versetzte eiskalte Lösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Die Bildung des Farbstoffes, welche sofort eintritt, lässt sich durch gelindes Erwärmen schnell zu Ende führen. Nach dem Alkalischmachen wird der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren etc. isolirt; derselbe färbt Wolle im sauren Bade blau.

II. Farbstoff aus p-Amido-o-phenol-sulfosäure, α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Die aus 18,9 kg p-Amido-o-phenolsulfosäure durch Diazotiren mittelst 7 kg Natriumnitrit erhaltene Diazolösung lässt man in eine salzsaure Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin einfliessen; wenn die Bildung des Amidoazoproductes beendigt ist, diazotirt man dieses von Neuem mit 7 kg Natriumnitrit und vereinigt die so erhaltene Diazoverbindung in essigsaurer Lösung mit 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron. Sobald die Bildung des Farbstoffes beendigt, wird dieser nach dem Alkalischmachen in üblicher Weise durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade grünlichblau.

Die nach dem durch die obigen Beispiele erläuterten Verfahren dargestellten Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Wolle in saurem Bade die folgenden Nuancen:

Farbstoff aus	
p-Sulfanilsäure + $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	blau
Toluidinmonosulfosäure + $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grünlichblau
Xylidinmonosulfosäure + $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	dunkelgrünblau
p-Sulfanilsäure + $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure	grünstichig schwarzblau
p-Sulfanilsäure + $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure	schwarzblau
p-Amido-o-phenolsulfosäure + α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure	grünlichblau

Auf chromgebeizter Wolle erhält man im Allgemeinen etwas grünere Töne.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe nach dem durch das Patent Nr. 61707 und dessen Zusatz Nr. 62945 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle des dort als mittlere Componente benutzten α-Naphtylamins hier $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol des Patentes Nr. 49448 verwendet und entweder die Diazoverbindungen von p-Sulfanilsäure, Toluidinmono-

sulfosäure ($NH_2 : SO_3H . CH_3 = 1:2:4$) bezw. Xylidinmonosulfosäure, erhalten durch Sulfiren von α-Amido-m-xylol ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$), mit genanntem $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol kuppelt und die so entstehenden Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure) combinirt, welche aus der im Patent Nr. 30571 beschriebenen Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, oder das aus diazotirter p-Sulfanilsäure mit $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol erhaltene Amidoazozwischenproduct nach dem Weiterdiazotiren mit der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure, welche aus der beim Weitersulfiren der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, bezw. mit der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure kuppelt, welche sich aus der im Patent Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewinnen lässt;

2. die im Patent Nr. 61707 als Componenten an erster Stelle benutzten Amidosäuren durch die p-Amido-o-phenolsulfosäure ersetzt, deren Diazoverbindung mit α-Naphtylamin kuppelt und die so entstandene Amidoazoverbindung nach dem Weiterdiazotiren mit der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure) combinirt.

Nr. 66693. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

Vom 17. December 1891.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 62945 (Erster Zusatz zum Patente 61707) gelangt man zu äusserst werthvollen, beizenfärbenden, secundären Disazofarbstoffen, wenn die Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure) mit den Diazoproducten derjenigen Amidoazoverbindungen gekuppelt wird, welche durch Combination von α-Naphtylamin mit den Diazoderivaten von β-Sulfanilsäure, p-Disulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure III (Patent Nr. 41957), β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Patent Nr. 20760), β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (Patent Nr. 29084) bezw. β-Naphtylamindisulfosäure G entstehen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über diese neue Classe von Disazofarbstoffen hat sich gezeigt, dass an Stelle der zuletzt aufgeführten Amidosulfosäuren sich auch die folgenden sehr vortheilhaft verwenden lassen: m-Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Amidophenolsulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, α-Naphtylamin-δ-disulfo-

säure (Patent Nr. 40571), α-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 56058), β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure F bezw. β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27378).

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen secundären Disazofarbstoffe, welches dem in den Patenten Nr. 61707 und 62945 beschriebenen analog ist, wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Farbstoff aus diazotirter α-Amidonaphtalinazonaphtalinmonosulfosäure + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure.

24,5 kg des Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure werden in bekannter Weise mittelst 7 kg Nitrit diazotirt; die so erhaltene Diazolösung lässt man in eine schwach salzsaure Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin einfliessen. Wenn nach mehrstündigem Stehen die Bildung der Amidonaphtalinazonaphtalinsulfosäure beendigt ist, setzt man behufs weiterer Diazotirung eine Lösung von 7 kg Nitrit hinzu, säuert an und lässt mehrere Stunden stehen. Die entstandene Diazoverbindung scheidet sich aus und wird nach dem Abfiltriren in eine mit ca. 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 36,4 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-disulfosaurem Natron eingetragen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und wird nach Verlauf einiger Stunden durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Alkalischmachen wird der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen in üblicher Weise isolirt. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade grün bis grünschwarz.

Verwendet man im vorliegenden Beispiel an Stelle der α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure die übrigen oben genannten Amidosulfosäuren, so erhält man in gleicher Weise die analogen Farbstoffe.

Die Nuancen, welche mittelst dieser Farbstoffe auf gewöhnlicher Wolle erzeugt werden, sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Auf chromgebeizter Wolle werden etwas grünere Töne erhalten.

Farbstoff aus:		
1. m-Sulfanilsäure	α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure +	blau
2. o-Toluidinsulfosäure		grünstichig blau
3. p-Amidophenolsulfosäure		graugrün
4. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure		olive
5. α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure		dunkelgrün
6. α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure		violettschwarz
7. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Patent Nr. 40571)		röthlichblau
8. α-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 56058)		blau
9. β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure		grünschwarz
10. β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure		grünblau
11. β-Naphtylamindisulfosäure R		dunkelgrünlichblau
12. β-Naphtylamindisulfosäure F		grünlichblau
13. β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27378)		grünlichblau

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 62945, des ersten Zusatzes zum Patente Nr. 61707, zur Darstellung blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in erstgenanntem Patente verwendeten Amidosulfosäuren hier m-Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Amidophenolsulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Patent Nr. 40571), α-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 56058), β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure F bezw. β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27378) diazotirt, mit α-Naphtylamin kuppelt und die so entstandenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit der Dioxynaphtalindisulfosäure S ($\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure) combinirt, welche aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

Nr. 66737. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen Base durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Vom 6. April 1892.

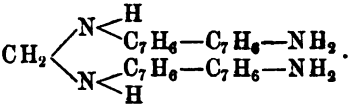
Zur Darstellung des neuen Condensationsproductes verfährt man wie folgt:

21,2 kg Tolidin und 24,8 kg basisches salzsaures Tolidin werden mit 10 kg Alkohol zu einer dicken Paste angerieben und hierauf mit 7,5 kg 40 proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Masse wird 12 Stunden sich selbst überlassen, wobei dieselbe nach und nach eine graugrüne Farbe annimmt; hernach erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die Schmelze wird zuerst dünnflüssig, dann allmälig dick und harzig und stellt gegen das Ende der Operation eine zähe, pechartige, grüne Masse dar, die nach dem Erkalten erstarrt und sich leicht pulverisiren lässt.

Das Reactionsproduct behandelt man mit etwas mehr als der theoretischen Menge verdünnter heisser Schwefelsäure; die neue Base geht dabei vollständig in Lösung, während das der Reaction entgangene Tolidin als schwer lösliches schwefelsaures Salz durch Filtration getrennt wird. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Base durch kohlensaures Natron als hellgrüne, harzige, bald erstarrende Masse ausgefällt.

Die neue Base beginnt bei 60 bis 65° C. sich zu verflüssigen und ist bei 85 bis 90° C. vollständig geschmolzen; sie ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und beinahe unlöslich in Aether; ihr salzsaures und schwefelsaures Salz lösen sich leicht in Wasser.

Als wahrscheinliche Constitutionsformel des neuen Productes wird folgende angenommen:



Der neue Körper unterscheidet sich von den von H. Schiff in den Ber. 11, 831 ff. beschriebenen Condensationsproducten des Benzidins mit Aldehyden dadurch, dass er einen ausgesprochen basischen Charakter besitzt und sich folglich in verdünnten Säuren leicht löst.

Ferner lässt sich der neue Körper leicht diazotiren; das verbrauchte Nitrit entspricht ziemlich genau den zwei Amidogruppen der obigen Formel, während die Schiff'schen Condensationsproducte, wie aus deren Formeln ersichtlich ist, keine Amidogruppe enthalten.

Die in Wasser wenig lösliche Diazoverbindung der neuen Base bildet z. B. mit Naphthionsäure einen substantiven Baumwollfarbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Base durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd, indem man eine Formaldehydlösung auf mit Alkohol angeriebenes Tolidin und basisches salzsaures Tolidin einwirken lässt und auf Wasserbadtemperatur erhitzt.

Nr. 66873. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung bordeauxrother Primulin-Azofarbstoffe auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 8. April 1892.

Es ist bekannt, dass sich die unter den Bezeichnungen Primulin, Polychromin, Thiochromogen u. s. w. im Handel befindlichen gelben Farbstoffe, welche durch Sulfiren des beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel erhaltenen Productes entstehen, nach dem Ausfärben auf Baumwolle diazotiren und alsdann mit Phenolen und Aminen vereinigen lassen.

Bislang hat sich jedoch nur der so mit β-Naphtolnatrium (sogen. Rothentwickler) auf der Faser erzeugte rothe Farbstoff, welcher den Einflüssen der Walke sehr gut widersteht, als brauchbar erwiesen.

Ein bräunliches Bordeauxroth ist mit m-Phenylendiamin erhalten worden, jedoch besitzt dasselbe nur eine geringe Waschechtheit.

Auch die mit den übrigen in Anwendung gebrachten Componenten (wie Phenol, Resorcin u. s. w.) erzeugten Töne sind nicht walkecht.

Wir haben nun gefunden, dass man ein schönes klares Bordeauxroth erhält, welches der Wäsche und Seife vollkommen widersteht, wenn man die Diazoverbindungen des Primulins, Polychromins u. s. w. auf der Faser mit den Monalkylsubstitutionsproducten des β-Naphtylamins kuppelt.

Wir verfahren beispielsweise wie folgt:

19 kg Baumwolle werden in einer mit 10 Proc. phosphorsaurem Natrium, 2 Proc. Seife und 5 Proc. Kochsalz versetzten Lösung von 500 g Primulin in 300 Liter Wasser durch einstündiges Kochen ausgefärbt, alsdann gut gespült und in eine kalt gehaltene Auflösung von 100 g Natriumnitrit und 200 g Schwefelsäure von 66° B. in 300 Liter Wasser gebracht und darin umgezogen. Nach 10 Minuten nimmt man die Baumwolle heraus und geht mit ihr in eine mit etwas Salzsäure oder Essigsäure versetzte Auflösung von 300 g salzsaurem Aethyl-β-naphtylamin ein. Die Baumwolle nimmt alsbald eine schöne bordeauxrothe Farbe an, welche sich als absolut waschecht erweist.

In gleicher Weise verfährt man bei Anwendung von Methyl-β-naphtylamin oder Benzyl-β-naphtylamin.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung waschechter, bordeauxrother Farbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man Baumwolle, welche mit Primulin, Polychromin, Thiochromogen oder analogen Farbstoffsulfosäuren vorgefärbt ist, nach einander mit angesäuerten Nitritlösungen und Lösungen von Methyl-, Aethyl- oder Benzyl-β-naphtylamin behandelt.

Nr. 66888. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst rother Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren und Diazoverbindungen von Naphtylaminsulfosäuren.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.)

Vom 29. März 1892.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass die rothen Azofarbstoffe, welche sich von der 1.4-(α)-Naphtolsulfosäure und 1.5-(α)-Naphtolsulfosäure und einigen Diazonaphtalinsulfosäuren ableiten, bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäure in neue, violettschwarz gefärbte Producte übergehen, welche indessen als solche in reinem Zustande bisher noch nicht dargestellt werden konnten.

Erfolgt die Umwandlung der Farbstoffe jedoch, nachdem oder während sie auf der Wollfaser fixirt werden, so wird die letztere intensiv violettschwarz bis blauschwarz angefärbt. Dieses bis dahin unbekannte Verhalten bildet die Grundlage der vorliegenden Erfindung.

Einige dieser Farbstoffe, wie das von O. N. Witt entdeckte Azorubin oder Azosäurerubin (D. R.-P. Nr. 26012 aus Diazonaphthionsäure und 1.4-(α)-Naphtolsulfosäure), Doppelscharlach (aus diazotirter β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner und 1.4-(α)-Naphtolsulfosäure) und Pyrotin (der analoge Farbstoff aus der β-Naphtylaminmonosulfosäure D) sind schon seit mehreren Jahren als rothe Woll-

farbstoffe im Handel, während die übrigen Farbstoffe bis jetzt eine technische Bedeutung nicht erlangt haben.

Die chemische Zusammensetzung der auf der Wollfaser erzeugten schwarzen Farbstoffe ist noch nicht aufgeklärt. Es dürften dieselben als Chromlacke von Oxydationsproducten aufzufassen sein, welche nicht mehr zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und sich auch nicht mehr in ihre Ausgangsproducte zurückverwandeln lassen. Sie zeigen grosse Beständigkeit gegen chemische Reagentien, sowie eine hervorragende Echtheit gegen Licht, Luft und die Walke.

Zur Erzeugung der neuen Umwandlungsproducte mit Chromsäure genügt es nicht allein, dass man Azofarbstoffe verwendet, welche Derivate der 1.4- und 1.5-(α)-Naphtolsulfosäuren sind, sondern es sind die Combinationsproducte dieser Säuren mit ganz bestimmten Diazoverbindungen erforderlich, da sonst ein durchaus anderer technischer Effect erreicht wird.

Solche geeignete Diazoverbindungen sind:

diazotirte Naphthionsäure,
„ 1.5-Naphtylaminmonosulfosäure von Laurent,
„ β-Naphtylaminmonosulfosäure D (D. R.-P. Nr. 29089),
„ β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (D. R.-P. Nr. 22547),
„ β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 39925),
„ α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957),

wobei die Farbstoffe aus der 1.5-(α)-Naphtolsulfosäure sich zu Blauschwarz, diejenigen aus der 1.4-Naphtolsulfosäure sich zu etwas rötherem Schwarz entwickeln lassen.

Die Erzeugung der neuen schwarzen Farbstoffe auf der Wollfaser beruht im Princip auf einem Process der Oxydation mit Chromsäure, welche in der Praxis in verschiedener Weise ausgeführt werden kann.

Zweckmässig werden die rothen Farbstoffe mit den zur Nuancirung verwendeten Farbstoffen in einem Bade mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat aufgefärbt und nun durch ein heisses Chromsäurebad entwickelt, wobei es gleichgültig ist, ob man diese Operation in demselben Bade unter Zusatz einer Auflösung von Chromsäure oder eines löslichen chromsauren Salzes oder in einem besonderen Bade vornimmt.

Beispiel I.

10 kg Wollgarn werden in einer ca. 600 Liter fassenden Farbkufe mit 0,4 kg Azosäurerubin oder dem gleichen Gewicht eines anderen der genannten Farbstoffe unter Zusatz von 1 kg Weinsteinpräparat (Mischung von 0,8 kg Glaubersalz und 0,2 kg Schwefelsäure) ausgefärbt. Man geht mit der Wolle bei 30 bis 40° ein und heizt langsam zum Kochen an, bis der Farbstoff ausgezogen hat.

Beispiel II.

Hierauf setzt man 0,2 bis 0,4 kg Kaliumbichromat in wässeriger Lösung hinzu und erwärmt eine halbe bis dreiviertel Stunden weiter, wobei die rothen Farbstoffe allmälig in Schwarz übergehen. Man spült und trocknet.

Oder man nimmt die Behandlung mit Chromsäure in einem zweiten Bade, enthaltend 0,2 bis 0,3 kg Chromsäure oder 0,2 bis 0,4 kg Kaliumbichromat und 0,1 kg Schwefelsäure, vor.

Beispiel III.

0,320 kg eines der oben genannten rothen Farbstoffe und 0,080 kg Säuregrün O bläulich werden in der unter Beispiel I. angegebenen Weise mit 10 Proc. Weinsteinpräparat in einem Bade auf Wolle ausgefärbt und in der unter II. angegebenen Weise mit 3 Proc. Kaliumbichromat entwickelt.

Beispiel IV.

Gefärbt wird wie nach Beispiel III., indessen wird an Stelle des Säuregrüns 0,080 kg Patentblau verwendet.

Ganz ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man die Umwandlung der Farbstoffe und das Ausfärben in eine Operation vereinigt, indem man die Farbstoffe und das Kaliumbichromat gleichzeitig in der Färbeflotte auflöst und mit der Wolle bei 30° eingeht. Die hierbei erzielten Färbungen sind gewöhnlich etwas schwächer, da durch zu weit gehende Oxydation etwas Farbstoff zerstört werden kann.

An Stelle der Chromsäure werden vortheilhaft lösliche chromsaure Salze mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, Weinsteinpräparat, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure verwendet oder auch Mischungen derselben mit Kupfersalzen, Chromalaun und anderen Metallsalzen.

Durch Nuancirung der rothen Farbstoffe mit Säuregrün, Säureviolett, Rosanilinblau, Patentblau und anderen Wollfarbstoffen und nachherige Behandlung mit Chromsäure hat man es in der Hand, alle Abstufungen von Violettschwarz bis Grünschwarz zu erzeugen. Auch lassen sich die bereits zu Schwarz entwickelten Färbungen durch Uebersetzen mit anderen Farbstoffen in der mannigfachsten Weise nuanciren.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst der rothen Azofarbstoffe, welche bei der Combination der 1.4-(α)-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther und der 1.5-(α)-Naphtolsulfosäure von Cleve mit den Diazoverbindungen folgender Naphtylaminsulfosäuren entstehen:

Farbstoff aus:		4 procentige Färbungen			
Diazoverbindung	combinirt mit	Nr. I. mit 10 Proc. Weinstein-präparat gefärbt	Nr. II. mit 3 Proc. Kaliumbi-chromat behandelt	Nr. III. 80 Proc. Farbstoff mit 20 Proc. Säuregrün	Nr. IV. 80 Proc. Farbstoff mit 20 Proc. Patentblau
Naphthionsäure	1.4-(α)-Naphtolsulfosäure	Azosäurerubin-Nuance	violett-schwarz	blauschwarz-röthlich	blauschwarz
„	1.5-(α)-Naphtolsulfosäure	Azosäurerubin-bläulich	blauschwarz	blauschwarz-grünlich	„
1.5-Naphtylaminsulfosäure	1.4-(α)-Naphtolsulfosäure	Säurerubin	violett-schwarz	violett-schwarz	„
„	1.5-(α)-Naphtolsulfosäure	Säurerubin-bläulich	bläulich-schwarz	blauschwarz	„
β-Naphtylaminsulfosäure D	1.4-(α)-Naphtolsulfosäure	ponceauroth	braun-schwarz	rothes Schwarz	bräunliches Schwarz
„	1.5-(α) Naphtolsulfosäure	Säurerubin	braun-schwarz	violett-schwarz	bräunliches Schwarz
β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner . .	1.4-(α)-Naphtolsulfosäure	ponceauroth	violett-schwarz	violett-schwarz	blauschwarz
„ „ „ . .	1.5-(α)-Naphtolsulfosäure	Säurerubin-gelblich	bläulich-schwarz	blauschwarz-grünlich	grünliches Schwarz
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	1.4-(α)-Naphtolsulfosäure	ponceauroth	violett-schwarz	blauschwarz-röthlich	blauschwarz
„	1.5-(α)-Naphtolsulfosäure	Säurerubin-gelblich	bläulich-schwarz	blauschwarz-grünlich	grünschwarz
β-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957)	1.4-(α)-Naphtolsulfosäure	Säurerubin-gelblich	violett-schwarz	blauschwarz	blauschwarz
β-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957)	1.5-(α)-Naphtolsulfosäure	Säurerubin-bläulich	blauschwarz	grünschwarz	grünschwarz

Naphthionsäure,
1.5-Naphtylaminmonosulfosäure von Laurent,
β-Naphtylaminmonosulfosäure D. (D. R.-P. Nr. 29084),
β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (D. R.-P. Nr. 22547),
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 39925),
α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957),

darin bestehend:

a) dass die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe oder Mischungen derselben unter sich oder mit anderen zum Nuanciren verwendeten Farbstoffen durch Behandlung mit Chromsäure bezw. mit chromsauren Salzen und einer Säure in Schwarz entwickelt werden, oder aber

b) dass diese Farbstoffe für sich oder in Mischung mit anderen, aus saurem Bade ziehenden Farbstoffen in Gegenwart von Chromsäure bezw. von chromsauren Salzen und einer Säure, wie Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Weinsteinpräparat, in einem Bade auf Wolle ausgefärbt werden.

Nr. 66975. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trioxyazobenzol-m- und -p-carbonsäure.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Vom 20. December 1891.

Obschon nach den Darstellungen von Kostanecki (Ber. 20, 3146) zu erwarten war, dass Pyrogallol den damit hergestellten Azofarbstoffen den Charakter von Beizenfarbstoffen verleihen werde, ist dasselbe doch erst in neuester Zeit in dieser Weise verwendet worden (s. französisches Patent Nr. 211374). Es erklärt sich dies zum Theil durch die Schwierigkeit, mit welcher das Pyrogallol in glatter Weise in Azofarbstoffe überzuführen ist.

Durch die Publication von Stebbins (Ber. 13, 44 und 574) konnte man allerdings zu der Ansicht gelangen, dass Pyrogallol in normaler Weise, etwa wie Resorcin oder Naphtol, mit Diazoverbindungen sich vereinige. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, vielmehr tritt bei der Combination des Pyrogallols mit Diazobenzol starke Stickstoffentwickelung ein unter Bildung von Nebenproducten. Ganz besonders gilt das für jene grosse Anzahl von Diazokörpern, die bei der Combination die Gegenwart freien Alkalis erfordern.

Bei Verwendung der m- und p-Diazobenzoësäure zeigen sich solche Uebelstände nicht; diese Verbindungen combiniren sich mit Pyrogallol in mineralsaurer kalter Auflösung bis zu 90 Proc. Die Carboxylgruppe in der Trioxyazobenzolcarbonsäure verleiht den Farb-

stoffen eine grössere Löslichkeit und ein bedeutend besseres Egalisirungsvermögen, als dem Trioxyazobenzol zukommt.

Will man das Trioxyazobenzol durch Einführung der Sulfogruppe leichter löslich machen, so erhält man farbschwache, technisch unbrauchbare Producte.

Selbst die Azoderivate aus β-Naphtylaminsulfosäuren und Pyrogallol, welche verhältnissmässig noch am leichtesten abzuscheiden sind, stehen in Bezug auf Walkechtheit ihrer Färbungen den vorliegenden Producten weit nach.

Die Farbstoffe unterscheiden sich scharf von denen des Patentes Nr. 58271 und analogen, sowohl durch ihr Verhalten gegen gebeizte Faser, als auch durch ihre Nuance.

Die Anwendung entspricht vollständig derjenigen der Alizarinfarbstoffe.

Während die Trioxyazobenzol-m-carbonsäure und die Trioxyazobenzol-p-carbonsäure auf Thonerde, Eisen, Zinn, Cer und Chrombeize kräftige braune Nuancen erzeugen, gehen die Farbstoffe des Patentes Nr. 58271 gar nicht auf. Auf chromirter Wolle ziehen auch die letzteren Farbstoffe das Färbebad aus, die Ausfärbungen besitzen jedoch ganz andere, von Bräunlichgelb bis Bräunlichviolett variirende Nuancen, nicht aber die braunen Nuancen der vorliegenden Farbstoffe.

Beispiel: 13,8 Thle. p-Amidobenzoësäure werden mit 7 Thln. Natriumnitrit und 30 Thln. Salzsäure oder der entsprechenden Menge Schwefelsäure in die Diazoverbindung übergeführt.

Die stark abgekühlte Lösung wird alsdann mit einer eiskalten wässerigen Lösung von 12,5 Thln. Pyrogallol vereinigt und zwei bis drei Tage stehen gelassen, bis die Combination beendet ist. Der neue Farbstoff scheidet sich als chokoladenbraune Masse ab und wird durch Abfiltriren, Auswaschen mit kaltem Wasser, Pressen und Trocknen in reinem Zustande gewonnen oder direct mit Wasser zu einer Paste verrieben und in dieser Form in der Färberei und Druckerei verwendet.

Der Farbstoff bildet ein fast schwarzes Pulver oder einen chokoladenbraunen Teig, löst sich schwer in heissem Wasser mit orangebrauner Farbe, sehr leicht in kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird die Farbstoffsäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden.

Mit Chrombeize auf Wolle oder Baumwolle gefärbt, erzeugt dieser Farbstoff sehr wasch- und lichtechte Töne, welche je nach der Intensität der Färbungen von Gelbbraun bis Rothbraun variiren und einen sehr schönen gelben Ueberblick zeigen.

Ein ähnlicher Farbstoff — Trioxyazobenzol-m-carbonsäure — wird erhalten, wenn in vorstehendem Beispiel an Stelle der p-Diazobenzoësäure m-Diazobenzoësäure verwendet wird. Dieser Farbstoff zeigt gegenüber dem erstgenannten eine etwas hellere Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Trioxyazobenzol-p-carbonsäure, darin bestehend, dass Pyrogallol in saurer, stark abgekühlter Auflösung mit p-Diazobenzoësäure oder m-Diazobenzoësäure in Reaction gebracht wird.

Nr. 67104. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.

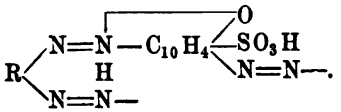
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 14. November 1890.

1. Farbstoffe aus p-Diaminen und 3 Aeq. Amidonaphtolsulfosäure.

Im ersten Zusatze ist beschrieben, dass Benzidin und analoge p-Diamine sich mit 1 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu einem Zwischenkörper verbinden. Die Combination jener Säure in alkalischer Lösung führt, wie im Hauptpatente gezeigt wurde, zu solchen Azokörpern, welche noch eine freie Amidogruppe enthalten. Behandelt man daher einen derartigen Zwischenkörper mit salpetriger Säure, so erhält man neue Tetrazoazoverbindungen der allgemeinen Constitution



Werden diese Körper mit 2 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure zusammengebracht, so entstehen neue Farbstoffe, die aus 1 Aeq. des p-Diamins und 3 Aeq. Amidonaphtolsulfosäure bestehen. Dieselben zeigen die werthvollen Eigenschaften der Farbstoffe des Hauptpatentes in erhöhtem Maasse. Sie färben ungebeizte Baumwolle licht- und waschecht schwarz. Sie lassen sich in Lösung oder auf der Faser diazotiren und zu weiteren Farbstoffen combiniren.

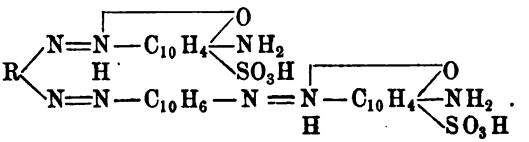
Z. B. 18,4 kg Benzidin werden diazotirt und in eine kalte verdünnte Sodalösung eingetragen, zu der man sofort nach dem Vermischen eine Lösung von 27 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure giebt. Der Zwischenkörper fällt sofort als schwarzbrauner Niederschlag aus. Es wird angesäuert und 7 kg Nitrit hinzugegeben. Der Niederschlag färbt sich violett und geht zum Theil in Lösung. Nach einer bis zwei Stunden lässt man in die alkalische Lösung von 54 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure einlaufen. Der Farbstoff fällt als schwarzer Niederschlag aus.

Bei Verwendung von Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben ist der Verlauf und das Resultat vollständig analog.

2. Farbstoffe aus 2 Aeq. p-Diamin, 1 Aeq. α-Naphtylamin und 2 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Das Verfahren ist eine Combination des Diaminschwarzverfahrens (Patent Nr. 55648) mit dem Naphtolschwarzverfahren (Patent Nr. 39029); es bezweckt durch Einschiebung eines Moleculs α-Naphtylamin in das Diaminschwarz, die schwarzfärbende Wirkung dieser Combination zu erhöhen.

Es ist bekannt, dass sich Benzidin und analoge Diamine mit α-Naphtylamin zu einem Zwischenkörper vereinigen. Werden solche Zwischenkörper mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man Tetrazokörper. Diese vereinigen sich mit γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung zu schwarzen Farbstoffen. Letztere besitzen eine hervorragende Intensität. Sie entsprechen in ihrem sonstigen Verhalten den Farbstoffen des Hauptpatentes. Ihre Constitution ist die folgende:



Z. B. 21,2 kg Tolidin werden diazotirt und die Tetrazoverbindung zu einer wässerigen Lösung von 18 kg α-Naphtylaminchlorhydrat hinzugegeben. Man lässt 24 Stunden stehen und setzt dann 7 kg Nitrit hinzu. Die violette Farbe der Lösung verwandelt sich in Gelbbraun. Man lässt dann in die alkalische Lösung von 54 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure einfliessen. Der Farbstoff fällt als schwarzer Niederschlag aus.

Bei Verwendung anderer Diamine (Benzidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther) ist die Reaction die gleiche.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 55648 zur Darstellung von schwarzfärbenden Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass 2 Aeq. dieser Säure statt mit Tetrazodiphenyl etc. hier mit 1 Aeq. derjenigen Tetrazokörper combinirt werden, welche man erhält, indem man 1 Aeq. der folgenden p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben tetrazotirt mit 1 Aeq. γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch) oder, gemäss Patent Nr. 39096, 1 Aeq. α-Naphtylamin combinirt und die entstandenen Zwischenkörper weiter diazotirt.

Nr. 67240. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst rother Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

(Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.)

Zusatz zum Patente Nr. 66888 vom 29. März 1892.

Vom 21. Juni 1892.

Im Hauptpatente ist das Verhalten gewisser rother Azoderivate der 1.4-α-Naphtolsulfosäure bei der Oxydation mit Chromsäure auf der Wollfaser beschrieben. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung hat sich ergeben, dass auch einige Azofarbstoffe aus der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure, welche sich gemäss ihrer Constitution von den entsprechenden Azofarbstoffen der 1.4-Naphtolmonosulfosäure durch den Mehrgehalt einer Sulfogruppe unterscheiden, ein analoges Verhalten gegen Chromsäure zeigen, d. h. sich ebenfalls in violettschwarze bis blauschwarze Farbstoffe überführen lassen.

Es sind dies die rothen Farbstoffe, welche bei der Combination der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 40571) mit den Diazonaphtalinsulfosäuren aus folgenden Salzen entstehen:

Naphthionsäure,
1.5-Naphtylaminmonosulfosäure von Laurent,
β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (D. R.-P. Nr. 29089),
β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner (D. R.-P. Nr. 22547),
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 39925),
α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957).

Das Verfahren zur Ueberführung dieser Farbstoffe in die neuen schwarzen Oxydationsfarben ist im Allgemeinen dasselbe, wie das im Hauptpatent beschriebene; es empfiehlt sich jedoch, hierbei etwas mehr Chromsäure bezw. Kaliumbichromat zu verwenden.

Wir verfahren beispielsweise wie folgt:

10 kg Wolle werden mit $^1/_2$ kg eines der oben genannten Farbstoffe unter Zusatz von $^1/_2$ kg Weinsteinpräparat in üblicher Weise ausgefärbt, indem man bei ca. 40° eingeht und die Temperatur langsam zum Kochen steigert, bis der Farbstoff ausgezogen hat.

Hierauf setzt man zum Färbebade eine Auflösung von $^1/_2$ kg Kaliumbichromat hinzu und kocht eine Stunde weiter, wobei die Wolle ihre Nuance von Roth allmälig zu Violettschwarz bis Blauschwarz ändert.

Man spült und trocknet.

In Bezug auf Nuancirung dieser Farbstoffe mit Säuregrün, Patentblau, Rosanilinblau, Säureviolett, Tatrazin gilt das im Hauptpatent Gesagte.

Die erzielten Farben besitzen ebenfalls eine hervorragende Echtheit.

Patentanspruch: Ersatz der im Patentanspruch des Hauptpatentes genannten 1.4-α-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther und der 1.5-α-Naphtolsulfosäure von Cleve durch die Schöllkopf'sche α-Naphtolsulfosäure (D. R.-P. Nr. 40571).

Nr. 67258. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Trisazofarbstoffes aus Amidonaphtolsulfosäure.

Dahl u. Co. in Barmen.

Vom 1. September 1891.

Diejenige Amidonaphtolsulfosäure, welche aus der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 57114 durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht, giebt mit gewissen Diazoverbindungen werthvolle Farbstoffe.

Von besonderer Bedeutung ist derjenige Farbstoff, welcher durch Einwirkung der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzol-azo-α-naphtylamins auf diese Amidonaphtolsulfosäure entsteht. Das p-Amidobenzol-azo-α-naphtylamin lässt sich zweimal diazotiren und bildet dann mit 2 Mol. eines Amins, Phenols etc. bezw. deren Sulfosäuren Trisazofarbstoffe, welche Baumwolle ohne Beize anfärben. Solche Trisazofarbstoffe sind bis jetzt nur durch das Patent Nr. 40740 bekannt geworden. Die daselbst beschriebenen Farbstoffe sind jedoch wenig werthvoll und sind des schwierig zu beschaffenden p-Diamidoazobenzols wegen zu theuer; auch haben die Farbstoffe wenig Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser.

Anders verhalten sich die Farbstoffe aus p-Amidobenzol-azo-α-naphtylamin. Dieselben haben eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwolle und sind durch ihre kräftige blauviolette Nuance ausgezeichnet. Der aus der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzol-azo-α-naphtylamins und 2 Mol. der neuen Amidonaphtolsulfosäure dargestellte Trisazofarbstoff besitzt ausserdem gegenüber den Farbstoffen des Patentes Nr. 40740 die sehr werthvolle Eigenschaft, dass er sich auf der Faser abermals diazotiren und mit Aminen, Phenolen etc. zu neuen Farbstoffen combiniren lässt, so dass auf diese Weise neue Farbentöne entstehen. Diese neuen Färbungen sind wesentlich kräftiger und waschechter als die ursprüngliche Ausfärbung.

Beispiel zur Darstellung des Farbstoffes.

25 kg Amidobenzol-azo-α-naphtylamin werden mit 60 kg Salzsäure und 14 kg salpetrigsaurem Natron diazotirt und nach mehrstündigem Stehen bei 0 bis 5° C. zu einer mit 40 kg Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 52 kg β-Amido-α-naphtolmonosulfosäure gegeben. Der Farbstoff bildet sich sofort und fällt zum grössten Theil aus. Durch Zusatz von Kochsalz wird die Fällung vervollständigt.

Der Farbstoff bildet ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, löst sich in Wasser mit braunvioletter Farbe und färbt Baumwolle im neutralen oder schwach alkalischen, Wolle in schwach saurem Bade intensiv blauviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen, Wolle in schwach saurem Bade blauviolett färbenden Trisazofarbstoffes durch Combination der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzol-azo-α-naphtylamins mit 2 Mol derjenigen β-Amido-α-naphtolsulfosäure, welche aus der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 57114 durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht.

Nr. 67259. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung graugrüner bis schwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

Vom 1. October 1891.

Wie in dem Patente Nr. 61707 gezeigt ist, entstehen aus den Amidoazoverbindungen, welche bei der Einwirkung von diazotirter Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmono- oder -disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure III (Patent Nr. 41957), β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Patent Nr. 20760), β-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Brönner), β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (Patent Nr. 29084), β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R bezw. G auf α-Naphtylamin gewonnen werden, durch Weiterdiazotiren und Kuppeln der so erhaltenen Diazoverbindungen mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S technisch sehr werthvolle blauviolette, blaugrüne bis schwarze beizenfärbende secundäre Disazofarbstoffe. Verwendet man an Stelle obiger Amidosäuren Xylidinmonosulfosäure, α-Naphtylamin-o-monosulfosäure des Patentes Nr. 56563, α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 56563, α-Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27346, α-Naphtylamin-ε-disulfosäure des Patentes Nr. 45776, Amidonaphtolmonosulfosäure G, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure, so gelangt man zu analogen Farbstoffen, welche in der Patentschrift Nr. 66021 beschrieben sind.

Ausser den oben aufgeführten Naphtylaminsulfosäuren lassen sich auch die Naphthionsäure ($NH_2 : SO_3H = \alpha_1\alpha_2$), die α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Laurent) ($NH_2 : SO_3H = \alpha_1\alpha_3$), sowie die α-Naphtylaminmonosulfosäure S ($NH_2 : SO_3H = \alpha_1\alpha_4$) durch Kuppeln ihrer Diazoverbindungen mit α-Naphtylamin, durch Weiterdiazotiren der so entstandenen Amidoazoverbindungen und Combiniren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S in beizenfärbende secundäre Disazofarbstoffe verwandeln, welche wegen ihrer grünen bis tief grünschwarzen Nuancen ausgezeichnet sind.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe sei an folgendem Beispiel erläutert:

Farbstoff aus diazotirter α-Naphthionsäure + α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

24,5 kg naphthionsaures Natron werden in bekannter Weise diazotirt; die entstandene Diazoverbindung wird abfiltrirt, mit wenig Wasser angerührt, in die salzsaure Lösung von 15 kg α-Naphtylamin bei etwa 40° eingetragen und das so erhaltene Gemisch mehrere Tage unter Umrühren stehen gelassen. Um die Ueberführung der zunächst entstehenden Diazoamidoverbindung in die entsprechende Amidoazoverbindung zu beschleunigen, wird alkalisch gemacht und abermals einige Zeit gerührt. Sobald die Bildung der Amidonaphtalinazonaphtalinsulfosäure beendigt ist, was bei häufigerem Umrühren innerhalb mehrerer Tage der Fall ist, fügt man eine concentrirte wässerige Auflösung von 7 kg Nitrit hinzu, säuert an und lässt kurze Zeit stehen. Die so erhaltene Flüssigkeit wird dann in eine eiskalte, mit ca. 50 kg essigsaurem Natron versetzte Auflösung von 28 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen.

Die Bildung des Farbstoffes, welche augenblicklich beginnt, wird schliesslich durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Hierauf macht man alkalisch. Der Farbstoff, welcher sich direct ausscheidet, wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Er bildet ein schwarzes Pulver und färbt Wolle in saurem Bade entsprechend der Stärke des Färbebades graustichig grün bis tief grünschwarz.

Ersetzt man im obigen Beispiel die α-Naphthionsäure durch die α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Laurent) oder α-Naphtylaminmonosulfosäure S, so erhält man in gleicher Weise die analogen Farbstoffe.

Die mittelst dieser neuen Farbstoffe auf gewöhnlicher Wolle im sauren Bade erhaltenen Nuancen sind in nachstehender Tabelle aufgestellt:

Farbstoff aus		in schwachen Ausfärbungen	in starken Ausfärbungen
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$)	+ α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	graugrün	tief grünstichig schwarz
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure ($\alpha_1\alpha_3$)		dunkelgrün	tief grünstichig schwarz
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure ($\alpha_1\alpha_4$)		grünlichgrau	olive schwarz

Auf chromgebeizter Wolle erzeugen die genannten Farbstoffe im Allgemeinen etwas grünere Nuancen.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 61707 zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Amidosulfosäuren hier die

Naphthionsäure ($NH_2:SO_3H = \alpha_1\alpha_2$),

α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Laurent) ($NH_2:SO_3H = \alpha_1\alpha_2$), bezw.

α-Naphtylaminmonosulfosäure S ($NH_2:SO_3H = \alpha_1\alpha_4$)

nach dem Diazotiren mit α-Naphtylamin kuppelt, die so erhaltenen Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure) combinirt, welche aus der im Patent Nr. 40571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

Nr. 67261. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grünschwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

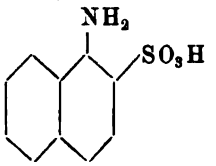
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Sechster Zusatz zum Patente Nr. 61707 vom 8. October 1889.

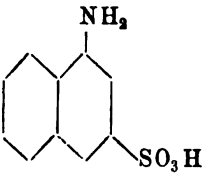
Vom 19. Februar 1892.

In dem Patente Nr. 61707 und dessen Zusätzen (Nr. 62945, 66021, 66688, 67259 und 66693) sind blauviolette, blaugrüne bis schwarze beizenfärbende secundäre Disazofarbstoffe beschrieben, welche durch Combiniren von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren mit den Diazoderivaten derjenigen Amidoazoverbindungen erhalten werden, die bei der Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen.

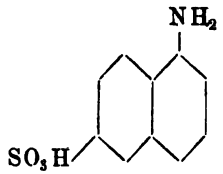
In dem genannten Verfahren kann man auch solche Amidoazoproducte verwenden, welche aus den Diazoverbindungen der α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren mit α-Naphtylamin erhalten werden. Von letzteren Säuren, welche sämmtlich bekannt sind und die folgende Zusammensetzung besitzen:



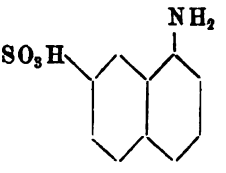
α-Naphtylamin-o-monosulfosäure (Patent Nr. 56563)



Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3171)



Cleve'sche α-Naphtylamin-monosulfosäure β
(Bull. de la soc. chim. 26, 447)



Cleve'sche α-Naphtylamin-monosulfosäure δ
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3264)

sind besonders die drei letztgenannten Cleve'schen α-Naphtylaminsulfosäuren für derartige Farbstoffcombinationen geeignet.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen beizenfärbenden Farbstoffe entspricht im Allgemeinen dem im Hauptpatente beschriebenen, d. h. man lässt die Diazoverbindungen der Cleve'schen Säure auf α-Naphtylamin einwirken und trägt die Diazoproducte der so erhaltenen Amidoazoverbindungen in die alkalische oder essigsaure Lösung der betreffenden Dioxynaphtalinsulfosäure, wobei man die Cleve'schen Säuren entweder in reiner Form oder als Gemenge anwenden kann.

Von Dioxynaphtalinsulfosäuren werden als Componenten benutzt:

1. die $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird;

2. die $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure, welche sich beim Verschmelzen der aus α-Naphtoldisulfosäure S durch Weitersulfiren entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure S bildet, und

3. die $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, die aus der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

Beispiel:

Farbstoff aus diazotirter Cleve'scher α-Naphtylaminmonosulfosäure β + α-Naphtylamin, nach dem Weiterdiazotiren mit $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S gekuppelt.

Die aus 24,5 kg des Natronsalzes der Cleve'schen α-Naphtylaminmonosulfosäure β mittelst 7 kg Nitrit erhaltene Diazoverbindung wird langsam zu einer schwach sauren Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin zugegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen ist die Bildung der Amidoazoverbindung beendigt. Man macht alkalisch, filtrirt letztere ab und diazotirt dieselbe in bekannter Weise mittelst 7 kg Nitrit in schwach saurer Lösung. Das schwer lösliche Diazoproduct wird nach längerem Stehen abfiltrirt, ausgewaschen und in eine mit etwa 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\,\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Zur Beendigung der Farbstoffbildung wird einige Zeit bei 60 bis 70° vor-

sichtig erwärmt. Man macht hierauf alkalisch und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen.

Derselbe färbt gewöhnliche Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Nach dem durch das vorstehende Beispiel erläuterten Verfahren haben wir die folgenden Farbstoffe dargestellt, welche auf gewöhnlicher Wolle in saurem Bade die untenstehenden Nuancen erzeugen:

Farbstoff aus		+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure
Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	+ α-Naphtylamin	blauschwarz	grünschwarz	graugrün bis grünschwarz
Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	+ α-Naphtylamin	blauschwarz	grünstichig blauschwarz	blaugrau bis blauschwarz
Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	+ α-Naphtylamin	blauschwarz	grünschwarz	graugrün bis grünschwarz

Auf chromgebeizter Wolle erhält man im Allgemeinen etwas grünere Töne.

Von obigen Farbstoffen weisen die isomeren nur geringe Unterschiede in ihren Nuancen auf; zu denselben Tönen gelangt man auch bei Verwendung eines Gemenges der sog. Cleve'schen Säure.

Patentanspruch: Neuerung in dem im Patent Nr. 61707 und dessen Zusätzen beschriebenen Verfahren zur Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem genannten Patente bezw. den Zusatzpatenten benutzten Naphtylaminsulfosäuren hier die drei folgenden α-Naphtylaminsulfosäuren:

Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure γ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3371),

Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. 26, 447),

Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure δ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3264)

bezw. das Gemisch derselben verwendet und die aus den Diazoderivaten derselben mit α-Naphtylamin entstehenden Amidoazoverbindungen nach dem Weiterdiazotiren mit den folgenden Säuren combinirt:

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure (aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 durch Verschmelzen mit Alkalien).

Nr. 67426. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 28. Juni 1891.

Ungeachtet von den möglichen zehn isomeren Naphtylendiaminen sieben zugänglich und diese auch zum grössten Theile auf ihre Verwendbarkeit zur Herstellung von Azofarbstoffen geprüft sind (s. auch Lange, Ch.-Ztg. 1888, S. 856), wurde seither nur für ein Glied dieser Reihe eine praktische Verwendung in Aussicht genommen.

Nach dem Patente Nr. 39954 werden nämlich aus dem $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin substantive, auf ungebeizter Baumwolle ziehende Farbstoffe hergestellt, welche durch Combination von je 1 Mol. $\alpha_1\alpha_3$-Tetrazonaphtylenchlorid mit 2 Mol. einer Componente entstehen. Diese Farbstoffe sind die hervorragendsten der ganzen Farbstoffgruppe, welche sich von den verschiedenen Naphtylendiaminen ableiten, und liefern gelbe, rothe und violette Nuancen. Sie haben jedoch ihrer mangelhaften Eigenschaften wegen eine technische Bedeutung nicht erlangt.

Dagegen entstehen äusserst werthvolle, im sauren Bade rothbraun, roth, blauviolett bis reinblau färbende Wollfarbstoffe, wenn man im Naphtylendiamin nur eine Amidogruppe diazotirt und die Combination mit nur einer Componente, z. B. einer Naphtolsulfosäure, Oxycarbonsäure, Naphtylaminsulfosäure, vornimmt. Gelbe Farbstoffe, wie sie nach Patent Nr. 39954 aus den Oxycarbonsäuren erhalten werden, erhält man auf diese Weise nicht.

Die schönsten, ausgiebigsten und darum technisch wichtigsten dieser Farbstoffe leiten sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ab; einige von den blau färbenden gleichen in der Schönheit ihrer Ausfärbungen dem Methylenblau, während man mit den mehr violett nuancirten tiefe, indigoähnliche Töne erzielen kann. Alle Farbstoffe dieser Gruppe zeichnen sich durch grosse Ausgiebigkeit aus.

Die Ueberführung des $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamins in eine Amidoazoverbindung gelingt nur sehr unvollkommen, und es bietet daher die rationelle Darstellung der erwähnten Farbstoffe auf diesem Wege grosse Schwierigkeiten.

Sie gelingt dagegen äusserst leicht auf einem kleinen Umwege, wenn man vom Monacet-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamin, erhalten durch Nitrirung und Reduction aus dem Acet-α-naphtylamin ausgeht, dieses diazo-

tirt, combinirt und das so erhaltene Acetylderivat des darzustellenden Farbstoffes durch Erhitzen mit starken Lösungen von Aetzalkalien oder mit verdünnten Mineralsäuren, weniger gut mit Wasser allein, ohne Druck oder bei gleichzeitiger Anwendung von Druck, verseift.

Zur Herstellung der neuen Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

Beispiel I:

Gewinnung des acetylirten Farbstoffes aus R-Salz.

20 Gewthle. Monacet-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamin werden in fein gepulvertem Zustande mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren und Kühlen mit 27 Thln. Salzsäure von 30 Proc. HCl versetzt, wodurch das Acetnaphtylendiamin in Lösung geht. Es ist hierbei darauf zu achten, dass jede Erwärmung vermieden wird, da anderenfalls das Acetylderivat in beträchtlicher Menge verseift wird.

Ist alles gelöst, so wird in die auf 0^0 abgekühlte Lösung eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 7 Thln. Nitrit in die drei- bis vierfache Gewichtsmenge Wasser eingebracht, wobei man durch fortwährenden Zusatz von Eis dafür sorgen muss, dass die Temperatur nicht steigt.

Ist das Nitrit verbraucht, so wird die Diazoverbindung möglichst rasch mit einer abgekühlten Lösung von 40 Thln. β-naphtoldisulfosaurem Natron R und 100 Thln. essigsaurem Natron in ca. 400 bis 600 Thln. Wasser vermischt und sechs bis zehn Stunden gerührt. Der gebildete blaustichig fuchsinrothe Azofarbstoff scheidet sich zum grössten Theile aus. Zur Gewinnung wird derselbe mit Kochsalzlösung vollends ausgefällt, abfiltrirt und durch Pressen, wiederholtes Lösen, Fällen mit Kochsalzlösung und Pressen von der Mutterlauge befreit.

Die auf diese Weise aus 1 Mol. Acetnaphtylendiamin und 1 Mol. einer Componente, z. B. Oxynaphtalinsulfosäure, Naphtylaminsulfosäure etc., erhaltenen Azofarbstoffe färben schön blaustichig fuchsinroth bis bordeauxroth.

Beispiel II:

Verseifung der aus diazotirtem Acetylnaphtylendiamin entstandenen Farbstoffe.

Zur weiteren Verbindung wird der, wie oben beschrieben, erhaltene Farbstoff in Wasser zu einer ca. 15- bis 20proc. Lösung gelöst und mit der doppelten bis mehrfachen Menge der Theorie Aetznatron versetzt, z. B. wird der aus 20 Thln. Acetnaphtylendiamin und 40 Thln. R-Salz entstandene Farbstoff mit 20 Thln. Aetznatron versetzt und unter Rühren in einem offenen Kessel so lange gekocht oder unter Druck so lange auf 120 bis 125^0 erhitzt, bis wiederholt gezogene

Proben nach dem Uebersättigen mit Essigsäure ihre violette Farbe nicht mehr gegen Blau hin ändern und sich glatt diazotiren lassen.

Je nach der Natur des Farbstoffes und der Menge des angewendeten Alkalis, sowie der Erhitzungstemperatur ist die Verseifung in zwei bis sechs Stunden vollendet. Ist dies geschehen, so wird mit Essigsäure oder verdünnter Mineralsäure angesäuert. Ein Theil des Farbstoffes fällt aus, der Rest wird durch Aussalzen ausgeschieden, worauf der Farbstoff, wie üblich, weiter behandelt wird.

Die Verseifung gelingt auch durch Erhitzen mit ca. 30 proc. Schwefelsäure, weniger gut durch Erhitzen mit Wasser allein unter Druck.

Die auf diese Weise entstehenden verseiften Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel

$$\underset{\alpha_1}{NH_2}—C_{10}H_6—\underset{\alpha_2}{N_2}—X,$$

wobei X den Rest eines Phenols oder einer Base, oder einer Sulfo- oder einer Carbonsäure dieser beiden bedeutet, sie gehören also einem seither vollständig unbekannten Typus an.

Sie unterscheiden sich von den nicht verseiften acetylirten Producten dadurch, dass sie zum Theil prachtvoll rothe, meistens aber violettblaue bis reinblaue Färbungen liefern, während erstere nur blaustichiges Roth erzeugen.

Die im Rest des Naphtylendiamins vorhandene Amidogruppe ertheilt den neuen Farbstoffen einen stark basischen Charakter; sie bilden mit Mineralsäuren beständige, meist ziegelroth bis ziegelrothbraun gefärbte Salze und gehen bei der wie üblich vorgenommenen Einwirkung von salpetriger Säure leicht und glatt in Diazoverbindungen über, welche sich wieder mit einem weiteren Molecul eines Phenols, einer Base oder deren Sulfo- und Carbonsäuren zu neuen Farbstoffen verbinden.

In nebenstehender Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoffe übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin von der allgemeinen Formel

$$NH_2C_{10}H_6—N_2—X,$$

darin bestehend, dass man $\alpha_1\alpha_2$-Diazoacetnaphtylamin mit nachbenannten Componenten (X) condensirt und die so erhaltenen acetylirten Azofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalien, verdünnten Mineralsäuren oder Wasser, mit oder ohne Anwendung von Druck, verseift.

Unter den nachbenannten Componenten (X) sind verstanden:

α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile-Winther;

α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571;

α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776;

Charakteristik der Farbstoffe aus Diazoacetnaphtylamin ($\alpha_1 \alpha_2$) nach Abspaltung der Acetylgruppe.

Farbstoff mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz v. verdünnter HCl zur verdünnten wäss. Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	1 proc. Färbung auf Wolle
α-Naphtolmonosulfosäure (Nevile-Winther)	Schwarz	Rothviolett	Weinroth	Ziegelroth	Violett	Weinroth	Rothviolett
α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	Schwarz	Rothviolett	Reinblau	Fuchsinroth	Violettroth	Blau	Rothviolett
α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776	Rothbraun	Rothviolett	Carminroth	Blauviolett	Violett	Carminroth	Blauviolett
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281	Schwarz mit Kupferglanz	Violett	Roth	Braunroth	Blau	Carminroth	Violett
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 vorstellt	Schwarz	Blau	Fuchsinroth	Blau	Blau	Fuchsinroth	Blau
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	Schwarz	Roth	Braun	Roth	Rothviolett	Ziegelroth	Violettroth
β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112	Schwarz	Rothviolett	Weinroth	Roth	Violet	Weinroth	Violettroth
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229	Schwarz	Blauviolett	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Violett	Carmoisinroth	Blauviolett
β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229	Schwarz	Blauviolett	Braun	Blauviolett	Fuchsinroth	Gelbroth	Rothviolett
β-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 44079	Schwarz	Rothviolett	Carminroth	Violett	Violett	Carminroth	Blauviolett
β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038	Schwarz	Violett	Carminroth	Blau	Fuchsinroth	Carminroth	Blau

Farbstoff mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz v. verdünnter HCl zur verdünnten wäss. Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	1 proc. Färbung auf Wolle
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229	Schwarz	Rothviolett	Rothbraun	Blau	Blauviolett	Roth	Blauviolett
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, erhalten durch Verschmelzen aus der β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229	Schwarz mit Kupferglanz	Blauviolett	Weinroth	Fuchsinroth	Blau	Weinroth	Blauviolett
Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776	Schwarz	Rothviolett	Weinroth	Weinroth	Grünblau	Weinroth	Graublau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, erhalten durch Verschmelzen aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	Schwarz mit Kupferglanz	Reinblau	Violettroth	Carminroth	Reinblau	Violettroth	Reinblau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261	Grauschwarz	Violettroth	Gelbroth	Violett	Violett	Gelbroth	Violettroth
Dioxynaphtalindisulfosäure, Isomere A, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 . .	Schwarz	Blauviolett	Weinroth	Violettblau	Blau	Weinroth	Blauviolett
Dioxynaphtalindisulfosäure, Isomere B, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 . .	Schwarz	Braun	Braunroth	Bordeauxroth	Violett	Gelbroth	Rothviolett
Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten aus der α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 entsteht . .	Schwarz mit Kupferglanz	Reinblau	Violettroth	Carminroth	Violettblau	Violettroth	Reinblau

Farbstoff mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz v. verdünnter HCl zur verdünnten wäss. Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	1 proc. Färbung auf Wolle
Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785	Schwarz mit Kupferglanz	Violett	Weinroth	Rothviolett	Reinblau	Weinroth	Violett
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien verschmilzt und welche „Chromotropsäure" genannt wird	Braunschwarz	Blau	Bordeauxroth	Carmoisinroth	Reinblau	Fuchsinroth	Blau
Trioxynaphtalinmonosulfosäure durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038	Schwarz	Violettroth	Braunroth	Violett	Blauviolett	Gelbroth	Rothviolett
Salicylsäure	Schwarz	Braun	Violettroth	Braun	Violettroth	Violettroth	Gelbbraun
o-Kresotinsäure	Schwarz	Gelb	Violett	Gelbbraun	Roth	Violettroth	Gelbbraun
m-Kresotinsäure	Braun	Gelbbraun	Violettroth	Gelbbraun	Violettroth	Rothviolett	Gelbbraun
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°	Schwarz mit Kupferglanz	Roth	Abscheidung von braunen Flocken	Roth	Blauviolett	Abscheidung von braunen Flocken	Grau
α-Oxynaphtoësäure	Schwarz	Braun	Abscheidung von braunen Flocken	Braun	Blau	Abscheidung von braunen Flocken	Rothbraun
Naphthionsäure	Schwarz mit Kupferglanz	Rothbraun	Abscheidung von braunen Flocken	Rothbraun	Rothviolett	Fuchsinroth	Roth
Naphtalidinsulfosäure	Schwarz	Braun	Weinroth	Braun	Braun	Roth	Rehbraun
β-Naphthylaminsulfosäure (Brönner)	Schwarz	Gelb, schwer löslich	Abscheidung von braunen Flocken	Rothbraun	Braun	Abscheidung von braunen Flocken	Roth
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure	Schwarz	Rothbraun	Rothbraun	Carminroth	Braun	Gelbbraun	Roth

Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281;
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 vorstellt;
β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer;
β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112;
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229;
β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229;
β-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 44079;
β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, welche beide aus den β-Naphtoldisulfosäuren G und R des Patentes Nr. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzkali erhalten werden;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten wird;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261;

Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere A, Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere B, welche beide bei dem Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entstehen;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoldisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, mit Aetzalkalien verschmilzt;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785 mit Alkalien verschmilzt;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien verschmilzt, und welche Chromotropsäure genannt wird;

Trioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entsteht;

Salicylsäure;
o-Kresotinsäure;
m-Kresotinsäure;
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°;
α-Oxynaphtoësäure;
Naphthionsäure;
Naphtalidinsulfosäure;
β-Naphtylaminsulfosäure von Brönner;
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure.

Nr. 67649. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidoazokörpern aus Diamidodiphenylmethanbasen.

Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel in Fürstenwalde a. O.

Vom 5. November 1890.

Die Diamidodiphenylmethanbasen, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf 2 Mol. Anilin oder seine Homologen erhalten werden, lassen sich durch Einwirkung ihrer Tetrazoverbindungen auf aromatische Amine in Tetrazoverbindungen und durch Umlagerung in Amidoazoverbindungen überführen. Die Verfahren zur Darstellung sind in den nachfolgenden Beispielen beschrieben:

Beispiel I.

19,8 kg Diamidodiphenylmethan werden in 300 Liter Wasser und 70 kg concentrirter Salzsäure gelöst, auf 4° gekühlt und durch Zusatz einer wässerigen Lösung von 14 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt.

In die beständig durch Eiszusatz auf etwa 4° abgekühlte Lösung rührt man 18,6 kg Anilin ein und scheidet die Tetrazoamidoverbindung durch Zufügen von essigsaurem Natrium oder Natronlauge als dicken, gelblichen Brei ab, der filtrirt, ausgewaschen und gut gepresst wird. Der zerkleinerte Presskuchen wird in eine Mischung von 26 kg Anilinsalz und 120 kg Anilin eingetragen und bis zur erfolgten Umsetzung bei 20 bis 40° gut durchgerührt. Sobald eine Probe beim Erwärmen mit Salzsäure keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt, ist die Einwirkung vollendet.

Die Masse wird nun entweder schwach alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben, oder sie wird vortheilhafter in eine Lösung von 185 kg Salzsäure und 550 Liter Wasser eingerührt, wobei man die Temperatur nicht über 30° steigen lässt. Das in feinen, violetten Krystallen abgeschiedene Salz der Amidoazoverbindung wird filtrirt und bis zur Entfernung des Anilins mit angesäuertem Wasser gewaschen.

Nach diesem Verfahren lassen sich alle durch Anwendung von Anilin, o-Toluidin, p- und m-Xylidin entstehenden Amidoazokörper darstellen. Die Chlorhydrate der mit Anilin gekuppelten Basen bilden violette Krystalle, diejenigen der höheren Homologen rothe, fein krystallinische Niederschläge. In angesäuertem Wasser sind die Chlorhydrate wenig mit rother Farbe löslich, die Sulfate unlöslich. Die freien Basen lösen sich wenig in Wasser, leicht in Aether und Alkohol mit gelber Farbe. Die Nuance der alkoholischen Lösung wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Amidoazobasen röther. Durch Zusatz

von Mineralsäuren wird die Farbe der alkoholischen Lösung in Roth, bei einigen Basen in ein sehr lebhaftes Blauroth verändert.

Beispiel II.

Die Darstellung der durch Vereinigung mit p-Toluidin entstehenden Amidoazokörper geschieht in etwas anderer Art.

19,8 kg Diamidodiphenylmethan werden nach Beispiel I. diazotirt und unter Anwendung einer Lösung von 29 kg salzsaurem p-Toluidin, ähnlich wie im vorigen Beispiel angegeben, in die Tetrazoamidoverbindung übergeführt. Dieselbe wird in abgepresstem, zerkleinertem Zustande in eine auf 60 bis 65° erhitzte Mischung von 29 kg salzsaurem p-Toluidin und 200 kg p-Toluidin eingetragen und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis die Umwandlung beendet ist. Die Chlorhydrate sind gelbbraun, wenig in Wasser löslich, die Sulfate unlöslich. Die freien Basen lösen sich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Ein Zusatz von Mineralsäuren zu der alkoholischen Lösung der Base ruft eine rothbraune Färbung hervor.

Beispiel III.

Die Vereinigung der Tetrazodiphenylmethanbasen mit α-Naphtylamin zu Amidoazobasen erfolgt sofort ohne Umlagerung in essigsauren und neutralen Lösungen. Die nach Beispiel I. aus 19,8 kg Diamidodiphenylmethan erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine kalte Lösung von 36 kg salzsaurem α-Naphtylamin einfliessen und erhält die fertige Amidoazoverbindung in bronzeglänzenden Krystallen, wenn man die freie Mineralsäure mit essigsaurem Natron oder Alkalien zum grössten Theile abstumpft. Die Salze der durch Vereinigung mit α-Naphtylamin erhaltenen Amidoazokörper sind fast unlöslich in Wasser. Die freien Basen lösen sich in Aether und Alkohol mit gelber Farbe, Mineralsäure ruft in der alkoholischen Lösung eine rothviolette Färbung hervor.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Amidoazobasen dienen zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Zur Ueberführung in die Tetrazoverbindungen sind die im Pastenzustande erhaltenen Chlorhydrate am geeignetsten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Amidoazoverbindungen aus Diamidodiphenylmethan, Diamidodi-o-tolylmethan, Diamidodi-p-tolylmethan, Diamidodi-p-xylylmethan, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen von 1 Mol. der vorstehenden Basen:

a) durch Behandeln mit 2 Mol. Anilin, o- und p-Toluidin, m- und p-Xylidin in essigsaurer, neutraler oder alkalischer Lösung in Tetrazoamidoverbindungen überführt, welche bei Gegenwart eines Ueberschusses der zuletzt angeführten Basen und bei Anwesenheit ihrer salzsauren Salze in Amidoazokörper übergehen, oder

b) durch Einwirkung von 2 Mol. α-Naphtylamin direct in Amidoazokörper umwandelt.

Nr. 67991. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus Amidosulfo- bezw. Amidocarbonsäuren und p-Xylidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 30. Januar 1892.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass das p-Xylidin sich mit Diazoverbindungen direct zu Amidoazokörpern vereinigt. Diejenigen Combinationsproducte, welche man hierbei unter Verwendung der Diazoverbindungen gewisser Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren erhält, besitzen die von analogen Amidoazokörpern bisher noch nicht bekannte Eigenschaft, Wolle nicht nur in saurem Bade zu färben, sondern auch auf gechromter Wolle zu ziehen, wodurch eine grössere Echtheit der Färbungen erzielt wird.

Beispiel: 17,3 kg Sulfanilsäure werden, wie üblich, in Diazobenzosulfosäure übergeführt. Zu der, die letztere gelöst bezw. suspendirt enthaltenden Flüssigkeit werden 12,1 kg p-Xylidin gegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Ueberschuss von Natriumacetat zugesetzt, hierauf langsam auf 90 bis 100° C. erhitzt, dann durch Zusatz von Soda neutralisirt, die entstehende gelbe Lösung filtrirt und aus dem Filtrat das Natronsalz des Sulfanilsäureazo-p-xylidins mittelst Kochsalz ausgesalzen. Es wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade orangegelb; er kann auch auf gechromter Wolle fixirt werden.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel die Sulfanilsäure durch das gleiche Gewicht Metanilsäure, so erhält man das Metanilsäure-azo-p-xylidin. Wird die Sulfanilsäure durch die äquivalente Menge m-Amidobenzoësäure ersetzt, so entsteht das m-Amidobenzoësäure-azo-p-xylidin; beide Farbstoffe färben gechromte Wolle orangegelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Amidoazofarbstoffen, welche Wolle sowohl in saurem Bade als auch unter Anwendung von Chrombeizen färben, darin bestehend, dass man Diazobenzol-p-sulfosäure, Diazobenzol-m-sulfosäure und m-Diazobenzoësäure auf p-Xylidin bezw. dessen Salze einwirken lässt.

Nr. 68022. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 67426 vom 28. Juni 1891.

Vom 30. Juni 1891.

Zu Farbstoffen, welche mit denjenigen des Hauptpatentes identisch sind, gelangt man, wenn man an Stelle des im Hauptpatente zur

Combination angewendeten $\alpha_1\alpha_2$-Diazoacetnaphtylamins die Diazoverbindung des $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamins anwendet und demzufolge an Stelle der nach dem Verfahren des Hauptpatentes nothwendigen Verseifung des Acetylfarbstoffes die Reduction der Nitrogruppe treten lässt.

Es gelingt jedoch nur unter bestimmten Bedingungen, diese Reduction so zu leiten, dass das angestrebte Ziel erreicht wird. Insbesondere findet bei Anwendung saurer Reductionsmittel neben der Einwirkung auf die Nitrogruppe stets eine mehr oder minder beträchtliche, bis quantitative Spaltung der Nitrofarbstoffe an der doppelten Bindung der Stickstoffe in der Azogruppe statt, so dass diese Mittel niemals zu gänzlich einheitlichen Producten führen.

Dagegen bleibt die Azogruppe bei Anwendung von sogenannten alkalischen Reductionsmitteln vollständig unangegriffen und nur die Nitrogruppe wird quantitativ in die Amidogruppe übergeführt. Solche in neutraler bezw. alkalischer Lösung gut wirkende Reductionsmittel sind: Traubenzucker, Zinnoxydul, Zinkstaub, Schwefelalkalien, z. B. Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, Polysulfurete der Alkalien, Eisenoxydulhydrat etc.

Beispiele.

I. Darstellung des Nitrofarbstoffes aus R-Salz.

188 Thle. $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin werden in 250 Thln. Wasser vertheilt und unter gutem Umrühren mit 400 Thln. 30 proc. Salzsäure versetzt. Nachdem man hierauf die Temperatur durch Kühlung mit Eis auf 15° C. erniedrigt hat, lässt man eine Lösung von 69 Thln. Natriumnitrit in 250 Thln. Wasser langsam und unter Rühren einlaufen und sorgt dabei, dass die Temperatur des Diazotirungsgemisches nicht wesentlich über 15° C. steigt. Nach längstens zwei Stunden ist die Diazoverbindnng fertig gebildet und wird zu einer Lösung von 370 Thln. β-naphtoldisulfosaurem Natron (R) hinzugefügt, welche durch Soda alkalisch gehalten wird oder mit einer genügenden Menge essigsaurem Natron versetzt ist. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist in einigen Stunden beendigt.

Zur Gewinnung des Farbstoffes erwärmt man die dick gewordene Flüssigkeit auf 60 bis 70° und färbt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Der auf übliche Weise weiter verarbeitete Farbstoff liefert schöne blaustichige Bordeauxtöne.

II. Reduction der, wie unter I. beschrieben, erhaltenen Nitrofarbstoffe zu den entsprechenden Amidofarbstoffen.

Die Reduction erfolgt, wie schon eingangs erwähnt, in neutraler oder alkalischer Lösung ganz glatt. Zu diesem Endzweck wird z. B. der unter I. erhaltene Nitrofarbstoff in der 15- bis 20fachen Menge warmen Wassers gelöst und unter Umrühren bei 50 bis 60° allmälig

mit so viel einer 20proc. Lösung von Schwefelnatrium versetzt, bis eine Probe bei weiterem Zusatze von Schwefelnatrium und Erwärmen ihre Nuance nicht mehr nach Blau hin ändert und beim Ansäuern reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt.

Der Endpunkt ist bei einiger Uebung leicht und sicher zu erkennen. Als passendes Verhältniss haben sich für die Menge des aus 188 Thln. $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin und 370 Thln. R-Salz gewonnenen Nitrofarbstoffes z. B. 2500 Thle. einer Schwefelnatriumlösung erwiesen, welche 500 Thle. krystallinisches Schwefelnatrium enthielten.

Die Reduction beginnt beim Eintropfen dieser Lösung sofort unter beträchtlicher Erwärmung und ist in kurzer Zeit, bei 60 bis 70° C. binnen längstens einer Stunde, bei niederer Temperatur binnen längstens drei Stunden beendet.

Hierauf wird die Lösung des gebildeten neuen Farbstoffes mit Essigsäure oder mit einer verdünnten Mineralsäure angesäuert, wobei je nach der Menge und Stärke der Säure das Natronsalz (z. B. bei Essigsäure) oder das Säuresalz (z. B. bei Salzsäure das salzsaure Salz) des Farbstoffes ausfällt.

Durch Zusatz von Kochsalz wird die Fällung vervollständigt. Der Farbstoff kann in üblicher Weise durch Umlösen und Wiederausfällen gereinigt werden.

Zur Reduction kann auch die nach I. erhaltene Farbstoffpaste eventuell nach vorhergehender Neutralisation direct verwendet werden.

Ebenso wie Schwefelnatrium wirken die anderen eingangs angeführten Reductionsmittel, wie Traubenzucker etc.; bei allen ist der Endpunkt, wie angegeben, zu erkennen, und der gewünschte Amidofarbstoff resultirt dann in quantitativer Ausbeute. Eine Lösung der doppelten Bindung der Stickstoffatome in der Azogruppe tritt nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Reductionsmitteln und bei länger ausgedehntem Erhitzen ein. Wenn man unter den angegebenen Bedingungen die Operation rechtzeitig unterbricht, verläuft die Reaction im gewünschten Sinne quantitativ.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind identisch mit den im Hauptpatente beschriebenen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen der allgemeinen Formel:

$$NH_2C_{10}H_6N_2.X,$$

welche sich vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten, darin bestehend, dass man an Stelle von $\alpha_1\alpha_2$-Diazoacetnaphtylamin des Hauptpatentes nachbenannte Componenten mit diazotirtem $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin condensirt und die in den so entstehenden Farbstoffen enthaltene Nitrogruppe durch sogenannte alkalische Reductionsmittel, wie Traubenzucker, Zinnoxydul, Zinkstaub, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, Polysulfurete der Alkalien, Eisenoxydulhydrate etc., in neutraler, bezw. alkalischer Lösung reducirt.

Unter den nachbenannten Componenten sind verstanden:

α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile-Winther;
α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571;
α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776;
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281;
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 vorstellt;
β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer;
β-Naphtolmonosulfosäure F des Patentes Nr. 42112;
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229;
β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229;
β-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 44079;
β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, welche beide aus den α-Naphtoldisulfosäuren G und R des Patentes Nr. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzkali erhalten werden;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten wird;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Aetzalkalien erhalten wird;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261;

Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere A, Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere B, welche beide bei dem Verschmelzen der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entstehen;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, mit Aetzalkali verschmilzt;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10587 mit Alkalien verschmilzt;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien verschmilzt, und welche „Chromotropsäure" genannt wird;

Trioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkalien entsteht;

Salicylsäure;
o-Kresotinsäure;
m-Kresotinsäure;
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°;
α-Oxynaphtoësäure;
Naphthionsäure;
Naphtalidinsulfosäure;
β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner);
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure.

Nr. 68047. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines blaurothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Erster Zusatz zum Patente Nr. 63951 vom 20. October 1888.

Vom 30. November 1888.

Bei weiterer Verfolgung des in dem Patente Nr. 63951 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung eines rothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin hat sich gezeigt, dass die in diesem Patente benutzte α-Naphtoldisulfosäure ε ersetzt werden kann durch die α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571.

Das Verfahren zur Darstellung dieses Farbstoffes schliesst sich völlig dem in dem Hauptpatente beschriebenen an. Der erhaltene Farbstoff zeichnet sich ebenso wie derjenige des Hauptpatentes durch grosse Beständigkeit gegen Licht, Seife und Säure aus; er unterscheidet sich von dem letzteren durch eine noch blaustichere Nuance.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden blaurothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin, darin bestehend, dass man in dem Patente Nr. 63951 die daselbst erwähnte α-Naphtoldisulfosäure ε ersetzt durch die α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571).

Nr. 68048. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von blaurothen Azofarbstoffen aus Dehydrothio-ψ-cumidin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 63951 vom 20. October 1888.

Vom 30. November 1888.

In dem Patente Nr. 63951 bezw. in dem Zusatzpatente Nr. 68047 sind substantive Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination der Diazoverbindung des bei 107° schmelzenden Dehydrothio-m-xylidins mit der α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776) und α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) entstehen. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch ihre grosse Beständigkeit gegen Licht, Luft und Säuren, sowie durch ihre reine blaurothe Nuance aus und haben namentlich für zarte Rosatöne eine grosse Bedeutung erlangt.

Es hat sich nun gezeigt, dass in dem Verfahren des obigen Patentes bezw. des Zusatzes das Dehydrothioxylidin ersetzt werden kann durch das Dehydrothio-ψ-cumidin (Ber. 22, 585).

Die aus der Diazoverbindung dieser Base durch Combination mit der α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776) oder α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571) entstehenden Farbstoffe färben gleichfalls

ungebeizte Baumwolle direct an; sie besitzen die sämmtlichen werthvollen Eigenschaften der im Patente Nr. 63951 bezw. in dem Zusatze Nr. 68047 gekennzeichneten Farbstoffe und verbinden damit den für viele Fälle erwünschten Vorzug einer noch bläulicheren Nuance.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist das gleiche, wie in dem Patente Nr. 63951 beschrieben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 63951 bezw. des Zusatzes Nr. 68047 das Dehydrothio-m-xylidin ersetzt durch Dehydrothio-ψ-cumidin, und die Diazoverbindung dieser Base combinirt mit α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776) und α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571).

Nr. 68171. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 6. September 1890.

In unserem Patente Nr. 62075, Cl. 22, vom 3. September 1890 auf ein „Verfahren zur Darstellung von Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure“ haben wir schon erwähnt, dass das dort beschriebene „Naphtylenviolett“ sich durch eine grosse Verwandtschaft zur thierischen und pflanzlichen Faser auszeichnet. Bringt man nun die mit Naphtylenviolett gefärbte Faser in ein schwach saures Nitritbad, so geht die rothviolette Färbung sofort durch Blau in ein catechuähnliches Braun über, welches fest an der Faser haftet. Die so gebildete Tetrazoverbindung wird selbst beim Trocknen der schwach sauren oder neutral kalt gewaschenen Faser bei höherer Temperatur nicht zerstört. In schwach saurem oder alkalischem heissem Bade wird sie dagegen ohne Farbänderung zersetzt und die Faser ist nach dieser Behandlung echt catechubraun gefärbt. Setzt man den Bädern Chromat, Alaun oder Zink-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Kobaltsalze zu, so erhält man gelbbraune bis rothbraune Nuancen. Geht man mit der mittelst Tetrazoverbindung braun gefärbten Faser in wässerige oder alkoholische Lösungen von Monaminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsproducten, Sulfo- oder Carbonsäuren ein und setzt dem Bade je nach der Natur der angewendeten Substanz freies oder kohlensaures Alkali bezw. essigsaures Natron zu, so werden Färbungen erhalten, welche den durch Auffärben der entsprechenden Farbstoffe des erwähnten Patentes Nr. 62075, Cl. 22, sehr ähnlich sind und sich vor diesen meist durch eine noch grössere Echtheit auszeichnen. Praktisch verfährt man in folgender Weise:

Beispiel I.

100 kg Wolle werden in einem Bade, welches 2,5 kg Naphtylenviolett und 20 kg Glaubersalz enthält, kochend gefärbt. Das Bad zieht fast völlig aus. Die violett gefärbte Waare bringt man in ein schwach saures Nitritbad, die Färbung schlägt durch Blau sofort in Braun um, nach viertelstündigem Verweilen im Nitritbade wringt man ab, bringt die Waare eine halbe Stunde in ein 3 Proc. Schwefelsäure enthaltendes Bad von 60 bis 100° C., wäscht und trocknet. Die Wolle ist catechubraun gefärbt, die Färbung ist walk- und lichtecht. Zum Braunfärben von Seide und Jute verfährt man in gleicher Weise. Zur Erzeugung des Brauns auf Baumwolle werden 100 kg Baumwolle in einem Bade, bestehend aus 2000 Liter Wasser, 20 kg Glaubersalz und 5 kg Soda, unter Zusatz von 3 kg Naphtylenviolett kochend gefärbt, gespült, in einem schwach sauren Nitritbade eine viertel Stunde umgezogen und hierauf in einem 5 Proc. Soda enthaltenden Bade eine halbe Stunde auf 70 bis 100° C. erwärmt. Die Baumwolle ist echt catechubraun gefärbt.

Beispiel II.

Die nach Beispiel I. gefärbte und in saurem Nitritbade behandelte Baumwolle bringt man nach dem Spülen in eine alkalische Lösung von 2 kg β-Naphtol in 2000 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Der Farbstoff entwickelt sich sofort, man spült und trocknet. Die Baumwolle ist tief blauschwarz gefärbt. Die Farbe ist säureecht, walkecht, lichtecht und reibt nicht ab. Färbt man helle Nuancen z. B. mit 1 Proc., wobei ein Blau erzeugt wird, so ist es zweckmässig, nach dem Nitritbade nicht zu spülen.

Beispiel III.

Geht man mit nach Beispiel I. gefärbter und in saurem Nitritbade behandelter Wolle nach dem Spülen in eine Lösung von 1,5 kg salzsaurem α-Naphtylamin in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein, so entwickelt sich der Farbstoff sofort. Nach halbstündigem Umziehen wäscht man und trocknet. Die Wolle ist gleichmässig tiefschwarz gefärbt. Die Färbung ist walk- und lichtecht und reibt nicht ab. Auch beim Färben von gemischter Waare (Wolle und Baumwolle) erhält man ein gleichmässiges Schwarz.

Beispiel IV.

10 kg Seide werden in einem Bade, welches 2 kg Glaubersalz und 0,4 kg Naphtylenviolett enthält, kochend gefärbt. Man spült, geht in ein saures Nitritbad, wringt ab und geht in eine essigsaures Natron enthaltende alkoholische Lösung von Diphenylmetaphenylendiamin. Durch dieses Verfahren wird die Seide echt blauschwarz gefärbt.

Beispiel V.

100 kg Jute werden kochend mit 4 kg Violett unter Zusatz von 20 kg Glaubersalz gefärbt. Das Bad zieht völlig aus. Man passirt ein saures Nitritbad, spült und geht in ein Bad ein, welches 1,5 kg Metatoluylendiamin enthält. Die echtschwarze Farbe entwickelt sich sofort. In analoger Weise stellen wir alle unten erwähnten Azofarbstoffe auf der mit der Tetrazoverbindung imprägnirten Faser her und erhalten mit folgenden Verbindungen folgende Farbtöne:

Anilin	Corinth,
Orthotoluidin	Corinth,
Paratoluidin	rothstichigeres Corinth,
Xylidin	rothstichigeres Corinth,
Cumidin	rothstichigeres Corinth,
Sulfanilsäure	Braun,
Metamidobenzolsulfosäure	Braun,
Metamidobenzoësäure	Braun,
Monomethylanilin	Corinth,
Dimethylanilin	violettstichiges Schwarz,
Benzylmethylanilin	Violettbraun,
Metaphenylendiamin	blaustichiges Schwarz,
Metatoluylendiamin	blaustichiges Schwarz,
Paratoluylendiamin	Braun,
Metaphenylendiaminsulfosäure	Violettschwarz,
Metatoluylendiaminsulfosäure	Chokoladebraun,
Diäthylmetaphenylendiamin	grünstichiges Schwarz,
Tetramethylmetatoluylendiamin	grünstichiges Schwarz,
Diphenylmetaphenylendiamin	Kohlschwarz,
α-Dinaphtylmetaphenylendiamin	blaustichiges Schwarz,
β-Dinaphtylmetaphenylendiamin	blaustichiges Schwarz,
Triamidobenzol	Braun,
Diphenylamin	Braun,
Phenol	Rothbraun,
Orthokresol	Rothbraun,
Salicylsäure	Rothbraun,
Metamidophenol	Violettschwarz,
Diäthylmetamidophenol	Blau,
Diäthylamidoorthotoluol	Schwarz,
Phenylamidophenol	Blau,
Resorcin	Violett,
Orcin	Violett,
α-Naphtylamin	Schwarz,
β-Naphtylamin	Kohlschwarz,
Dimethyl-α-naphtylamin	grünstichiges Schwarz,

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Dimethyl-β-naphtylamin	dunkles Braun,
Phenyl-α-naphtylamin	Grün,
Tolyl-β-naphtylamin	Grün,
α-Naphtylaminsulfosäure (Piria)	Schwarz,
α-Naphtylaminsulfosäure des Patentes Nr. 56563 (Landshoff)	Braun,
α-Naphtylaminsulfosäure (Laurent)	Braun,
β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner)	Schwarz,
β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (Dahl)	Blauschwarz,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure F	Schwarz,
Aethyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure F	Schwarz,
α-Naphtylamindisulfosäure (Schöllkopf)	graustichiges Schwarz,
α-Naphtylamindisulfosäure (Berlin)	Grau,
β-Naphtylamindisulfosäure (aus R-Salz)	Grau,
γ-Amidonaphtolsulfosäure	Grauschwarz,
β-Amidonaphtolsulfosäure	Grünschwarz,
Naphtylendiamin $\beta_1\beta_4$	Schwarz,
Diphenylnaphtylendiamin	Schwarz,
1.8-Naphtylendiamin	Schwarz,
α-Naphtol	Schwarz,
β-Naphtol	Blauschwarz,
α-Oxynaphtoësäure	Kohlschwarz,
α-Naphtol-α-monosulfosäure	Grauschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	Blauschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure F	Schwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	Blauschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure R	Schwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf)	Grau,
β-Naphtoldisulfosäure (ζ)	Grau,
Dioxynaphtalin	Schwarz,
$\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin	Graubraun,
Dioxynaphtalin aus β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	Grau,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (aus R-Säure)	Grau,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (aus γ-Disulfosäure)	Braun,
Amidonaphtoläther	Oliv.

Ersetzt man das Naphtylenviolett durch die durch Einwirkung von 2 Mol. α-Naphtylamin auf die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bezw. Tolidinsulfosäure (D. R.-P. Nr. 40977), der Benzidinmonosulfosäure (D. R.-P. Nr. 27954) erhaltenen Farbstoffe, so erhält man, bei im Uebrigen gleichbleibendem Verfahren, ähnliche Resultate. Das auf der Faser durch heisse, saure oder alkalische Behandlung aus der Tetrazoverbindung erhaltene Braun ist bei Verwendung der Farbstoffe aus:

2 Mol. α-Naphtylamin und je 1 Mol.:

Benzidindisulfosäure . . . . rothstichiger mit violettem Stich.
Benzidinmonosulfosäure . . . rothstichiger,
Benzidinsulfondisulfosäure . . rothstichiger mit violettem Stich,

als das mittelst der Tetrazoverbindung des Naphtylenvioletts erzeugte. Die durch Combination mit den oben genannten Aminen, Phenolen u. s. w. erhaltenen Azofarbstoffe sind im Allgemeinen rothstichiger als die entsprechenden des Naphtylenvioletts; so ist z. B. die dem blauschwarzen β-Naphtolfarbstoff aus Naphtylenviolett entsprechende Verbindung:

aus Benzidindisulfosäure . . . violettschwarz,
„ Benzidinmonosulfosäure . . kohlschwarz mit rothem Stich,
„ Benzidinsulfondisulfosäure . dunkel violett.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Färbungen auf der Faser, welche mit Naphtylenviolett oder den entsprechenden Verbindungen aus Benzidin- und Tolidinsulfondisulfosäure gefärbt ist, darin bestehend, dass man mit der so vorgefärbten Faser, nachdem sie in schwach saurem Bade mit salpetrigsauren Salzen behandelt ist, eingeht

a) in heisse alkalische oder saure Bäder mit und ohne Zusatz von Chromat, Alaun, sowie Zink-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen, oder
b) in wässerige bezw. alkoholische Lösungen von Aminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsproducten, Sulfo- und Carbonsäuren bei Anwesenheit von Alkalien, kohlensauren Alkalien bezw. essigsauren Salzen.

Nr. 68237. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus mp-Diamidophenylbenzimidazol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a M.

Vom 13. Mai 1892.

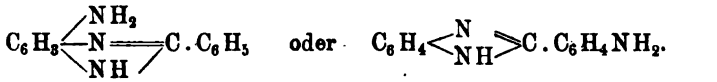
In seiner Abhandlung über Anhydrobasen (Ann. Chem. 208, 291) erwähnt Hübner, dass das Benzanilid, $C_6H_5.NH—CO.C_6H_5$, bei der Nitrirung mit rother rauchender Salpetersäure zwei isomere Benznitranilide liefert.

Das Benz-o-nitranilid geht bei der Reduction in Benz-o-amidoanilid über, welches sofort durch die bei der Umsetzung entstehende Wärme Wasser abspaltet.

Man erhält das Anhydrobenzdiamidobenzol,

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C.C_6H_5.$$

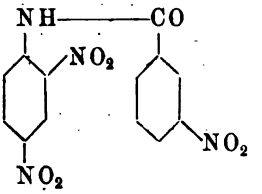
Durch weitere Nitrirung mit starker rauchender Salpetersäure und darauf folgende Reduction erhält er dann das Amido-anhydro-benzdiamidobenzol,



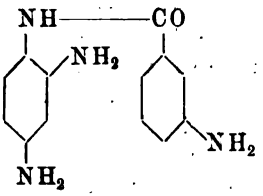
In einer anderen Abhandlung (Ber. **10**, 1708) theilt derselbe Forscher Folgendes mit:

Das sogenannte p-Nitrobenzanilid giebt nitrirt ein Trinitrobenzanilid .... etc. Diese Verbindung giebt beim Amidiren eine sehr zersetzliche Base, wahrscheinlich eine Anhydrobase.

Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass Hübner die Anhydrobase in Händen gehabt hat; es hat sich nämlich gezeigt, dass man bei Behandlung von Benzanilid mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Monohydrat das Trinitrobenzanilid von der Constitution

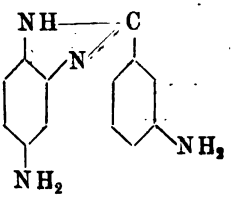


erhält, welches bei der Reduction ein sehr beständiges Triamin,



liefert. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in schönen langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 185° C. liegt, und ist leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Erst beim Erhitzen dieses Triamins auf höhere Temperaturen wird Wasser abgespalten und man erhält eine Base, die zur Darstellung von Azofarbstoffen von grossem Werth ist, das Diamidophenyl-benzimidazol,



Diese Anhydrobase ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Ihr Schmelzpunkt liegt über 250° C. Das salzsaure und schwefelsaure Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser.

Mit den berechneten Mengen Salzsäure und Natriumnitrit entsteht eine Tetrazoverbindung, die sich mit Phenolen, Naphtolen, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren, mit Aminen und Amidosulfosäuren zu Farbstoffen vereinigt, die Baumwolle direct färben.

Diese neuen Farben haben vor den Congofarben voraus, dass sie nicht so stark säureempfindlich sind wie jene. Sie sind leicht löslich, ziehen leicht und ausgiebig auf die Faser und zeichnen sich besonders durch grosse Seifenechtheit aus.

Die Farbstoffe mit Amidonaphtolsulfosäuren lassen sich auch noch auf der Faser weiter diazotiren und geben weiter combinirt werthvolle Nuancen.

Man kann in der Anhydrobase beide Amidogruppen mit derselben Componente besetzen oder mit verschiedenen, man kann, wenn man Amidoverbindungen gekuppelt hat, diese Amidoazobasen weiter diazotiren und kuppeln etc. und gelangt so zu den mannigfaltigsten Combinationen.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

a) 11,2 Thle. Diamidophenyl-benz-imidazol werden unter Zusatz von 36 Thln. Salzsäure (30 Proc.) in so viel Wasser gelöst, dass etwa eine 10 proc. Lösung entsteht und behufs Diazotirung bei 0 bis 5° C. mit 6,9 Thln. Nitrit, in etwa 35 Thln. Wasser gelöst, versetzt. Die Tetrazoverbindung bildet sich glatt und bleibt in Lösung.

Hierauf lässt man die so erhaltene Tetrazolösung bei 0° C. in eine etwa 10procentige Lösung von 15 Thln. Salicylsäure und 35 Thln. Soda einlaufen. Die Combination tritt sofort ein und ist nach ca. 12 Stunden beendigt. Der entstandene Farbstoff scheidet sich noch während der Operation aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt.

b) In die nach a) erhaltene Tetrazolösung von 11,2 Thln. Diamidophenyl-benz-imidazol lässt man bei 0° C. eine ca. 10procentige Lösung von 12 Thln. naphthionsaurem Natron und 45 Thln. Natriumacetat einlaufen und rührt drei bis vier Stunden.

Alsdann lässt man bei dieser Temperatur das so erhaltene Zwischenproduct in eine ca. 10procentige Lösung von 6 Thln. Resorcin und 35 Thln. Soda einlaufen und lässt weitere 12 Stunden rühren. Der Farbstoff scheidet sich während der Operation aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt.

Die Eigenschaften der neuen Farbstoffe sind in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Charakteristik der beanspruchten Farbstoffe.

Combination mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Phenol	Rothbraun	Gelbbraun	Rothbraune Flocken	Rothgelb	Gelbroth	Rothbraune Flocken	Gelb
Resorcin	Braunschwarz	Rothbraun	Rothbraune Flocken	Rothbraun	Rothgelb	Rothbraune Flocken	Rothbraun
Salicylsäure	Braun	Grüngelb	Rothbraune Flocken	Rothgelb	Rothbraun	Rothbraune Flocken	Grüngelb
o-Kresotinsäure	Braun	Gelbbraun	Röthliche Flocken	Braun	Rothbraun	Rothbraune Flocken	Grüngelb
m-Kresotinsäure	Braun	Gelbbraun	Röthliche Flocken	Gelbbraun	Rothbraun	Rothbraune Flocken	Grüngelb
α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	Schwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Orangerothe gallertartige Ausscheidung	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Braunrothe Flocken	Rubinroth
α-Naphtolsulfosäure (Schöllkopf) $\alpha_1\alpha_4$	Grünschwarz mit Metallglanz	Rothbraun	Rothbraune Flocken	Weinroth	Violett	Braunrothe Flocken	Braun
α-Naphtolsulfosäure des Patentes Nr. 40571	Grünschwarz	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Rubinroth	Carmoisinroth	Blauroth
Schäffer'sches Salz	Schwarzbraun	Gelbroth	Gallertartige gelbrothe Abscheidung	Gelbroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Orangeroth
β-Naphtolsulfosäure des Patentes Nr. 18027	Rothbraun	Gelborange	Rothbraune Flocken	Gelbroth	Carmoisinroth	Gelbrothe Flocken	Gelbroth
β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 44079	Schwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Blauroth

Combination mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229	Schwarz mit Metallglanz	Weinroth	Carmoisinroth, rothgelbe Flocken	Weinroth	Carmoisinroth	Rothgelb	Mattroth
β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229	Rothbraun	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothbraun	Gelbrothe Flocken	Gelb
Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 38281	Schwarz mit Metallglanz	Blauroth	Carmoisinroth	Weinroth	Blauroth	Carmoisinroth	Blauroth
β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038	Braunschwarz	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb	Braun	Rothgelb	Lachsroth
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G aus β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229	Schwarz	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Dunkelviolett	Carmoisinroth	Violettroth
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261	Grünschwarz mit Metallglanz	Gelbroth	Carmoisinroth	Weinroth	Violett	Rothgelb	Roth
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776	Grünschwarz mit Metallglanz	Bordeauxroth	Gelbroth	Weinroth	Reinblau	Roth	Violett
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	Grünschwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Violett	Roth	Violettblau
Dioxynaphtalindisulfosäure aus β-Naphtoltrisulfosäure d. Patentes Nr. 22038	Schwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Carmoisinroth	Weinroth	Blauviolett	Carmoisinroth	Mattroth
Dioxynaphtalindisulfosäure aus Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 (Chromotropsäure)	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Blauviolett	Fuchsinroth	Violettblau

Combination mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785	Schwarz	Carminroth	Fuchsinroth	Carminroth	Violett	Mattroth	Mattroth
Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	Schwarz	Weinroth	Carminroth	Rothbraun	Violett	Violettroth	Violett
Naphthionsäure	Dunkelbraun	Orangegelb	Weinroth	Gelborange	Violettroth	Bordeaux-rothe Flocken	Orange
Naphtalidinsulfosäure	Braun-schwarz	Rothorange	Orangegelb	Rothbraun	Roth	Violettroth	Rothbraun
β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	Rothbraun	Rothgelb	Rothorange	Gelborange	Violettroth	Gelborange	Rehbraun
β Naphtylaminsulfosäure F des Patentes Nr. 39925	Rothbraun	Orange	Rothgelb	Gelborange	Violettroth	Gelborange	Gelbbraun
β-Naphtylamindisulfosäure G aus β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229	Rothbraun	Grüngelb	Orange	Grüngelb	Bordeaux-roth	Orangegelb	Schwach Gelb
β-Naphtylamindisulfosäure R aus β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229	Schwarz-braun	Orange	Grüngelb	Orange	Violettroth	Gelborange	Rothgelb
Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53076	Schwarz	Weinroth	Orange	Weinroth	Blauroth	Gelborange	Rothbraun
Amidonaphtolsulfosäure R des Patentes Nr. 53076	Grün-schwarz mit Metallglanz	Weinroth	Weinroth	Weinroth	Violettroth	Orange	Mattroth
Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023	Schwarz	Weinroth	Gelbroth	Weinroth	Blauroth	Rothorange	Rothbraun

Combination mit	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Amidonaphtolsulfosäure, erhalten aus der α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Nitriren und Reduction aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entsteht, durch Verschmelzen mit Aetzkali	Schwarz	Violett	Blauroth	Violett	Blauroth	Roth	Violettblau
m-Phenylendiamin	Dunkelblau	Braun	Blaue Flocken	Orangegelb	Rubinroth	Orangegelb	Orangebraun
Salicylsäure und δ-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	Grünschwarz mit Metallglanz	Ponceauroth	Ponceaurothe Flocken	Rothorange	Blauroth	Ponceauroth	Roth
Salicylsäure und Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571	Schwarz mit Metallglanz	Violettroth	Violettroth	Blauroth	Tiefschwarzblau	Violettroth	Violett
Salicylsäure und Naphthionsäure	Schwarz	Gelborange	Gelbröthlich	Orangegelb	Feurigroth	Blauröthlich	Gelborange
Naphthionsäure und Resorcin	Rothbraun	Orange	Rothbraune Flocken	Orange	Feuriges Gelbroth	Blaurothe Flocken	Rothorange
Naphthionsäure und α-Naphtol	Grünschwarz mit Metallglanz	Braun	Braune Flocken	Rothbraun	Violett	Röthlichbraun	Braunroth
Naphthionsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	Schwarz mit Metallglanz	Ponceauroth	Rothbraune Flocken	Orange	Feuriges Blauroth	Rothbraune Flocken	Bordeauxroth
Naphthionsäure und β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	Braunroth	Orangegelb	Braune Flocken	Orangegelb	Violett	Röthlichgelb	Braun
β-Naphtylaminsulfosäure R des Patentes Nr. 3229 und Phenol	Schwarz	Gelborange	Rothgelbe Flocken	Rothorange	Ponceauroth	Röthlich	Lachsroth

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus Diamidophenyl-benz-imidazol, darin bestehend, dass man dessen Tetrazosalze mit Phenolen, Naphtolen, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren mit Aminen und Amidosulfosäuren combinirt.

Die beanspruchten Combinationen sind:

a) einfache Farbstoffe:

Diamido-phenyl-benzimidazol

+ Phenol,
+ Resorcin,
+ Salicylsäure,
+ o-Kresotinsäure,
+ m-Kresotinsäure,
+ α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
+ α-Naphtolsulfosäure (Schöllkopf) [$\alpha_1 \alpha_4$],
+ α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf) des Patentes Nr. 40571,
+ Schäffer'sches Salz,
+ β-Naphtolsulfosäure, Patent Nr. 18027,
+ β-Naphtoldisulfosäure, Patent Nr. 44079,
+ Naphtoldisulfosäure R, Patent Nr. 3229,
+ β-Naphtoldisulfosäure G, Patent Nr. 3229,
+ Naphtoldisulfosäure, Patent Nr. 38281,
+ Naphtoltrisulfosäure, Patent Nr. 22038,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229 mit Aetzalkali entstanden,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 42261,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkali (Chromotropsäure),
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten aus der α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ Naphthionsäure,
+ Naphtalidinsulfosäure,
+ β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),

+ β-Naphtylaminsulfosäure F des Patentes Nr. 39925,
+ β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229,
+ β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229,
+ Amidonaphtolsulfosäure G des Patentes Nr. 53076,
+ Amidonaphtolsulfosäure R des Patentes Nr. 53076,
+ Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023,
+ Amidonaphtoldisulfosäure, erhalten aus der α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Nitriren und Reduction aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entsteht, durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ m-Phenylendiamin;

b) gemischte Farbstoffe:

+ Salicylsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
+ Salicylsäure und Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten aus der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ Salicylsäure und Naphthionsäure,
+ Naphthionsäure und Resorcin,
+ Naphthionsäure und α-Naphtol,
+ Naphthionsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
+ Naphthionsäure und β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
+ β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229 und Phenol.

Nr. 68303. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Disazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 11. Juni 1892.

Die Diamidosalicylsäure ist zuerst von Saytzeff aus Dinitrosalicylsäuremethyläther und Jodphosphor erhalten worden (Ann. 133, 321). Bequemer lässt sich diese Säure aus der von Hübner (Ann. 195, 45) beschriebenen Dinitrosalicylsäure durch Reduction gewinnen. Saytzeff stellte die Verbindung in der Hoffnung dar, durch Verkochen ihrer Tetrazoverbindung mit Wasser zur Gallussäure zu gelangen. „Leider", sagt er, „haben diese Versuche nicht das gewünschte Resultat gehabt. Die Tetrazosalicylsäure ist, wenn sie überhaupt existirt, eine so unbeständige Verbindung, dass es nicht gelang, sie zu isoliren." Diese Angabe ist nicht zutreffend. Die Diamidosalicylsäure verbindet sich vielmehr glatt mit 2 Aeq. salpetriger Säure und liefert eine beständige reactionsfähige Tetrazoverbindung, welche nach der vorliegenden Er-

findung zur Herstellung von Azofarbstoffen benutzt werden kann. Die Combination derselben mit Aminen, Phenolen oder Amidophenolen geschieht in der bekannten Weise.

Beispiel. 16,8 kg Diamidosalicylsäure werden in 120 kg Salzsäure gelöst; zu der mit Eis gekühlten Lösung werden 14 kg Nitrit hinzugegeben. Die klare Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung von 70 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) einfliessen. Nach 24 Stunden wärmt man schwach an und fällt mit Kochsalz. Der so erhaltene Farbstoff färbt chromgebeizte Wolle dunkelblau. Die Färbungen widerstehen der Walke. In analoger Weise werden andere Combinationen erhalten. Dieselben sind sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet, Wolle mit Hülfe von Chrombeizen echt zu färben. Die Nuancen der betreffenden Derivate sind folgende:

Tetrazosalicylsäure, verbunden mit 2 Mol.

Phenol	färbt gelbbraun,
m-Phenylendiamin	„ dunkelbraun,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	„ schwarz,
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure . .	„ blau,
γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt)	„ schwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe für Wolle aus Diamidosalicylsäure, darin bestehend, dass 1 Mol. Tetrazoverbindung dieser Säure verbunden wird mit 2 Mol. Phenol, m-Phenylendiamin, Dioxynaphtalinsulfosäure S, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure (in alkalischer Lösung), $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) (in alkalischer Lösung).

Nr. 68344. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung blauer direct färbender Disazofarbstoffe aus Diamidophenoläthern.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Sechster Zusatz zum Patente Nr. 38802 vom 19. November 1885.

Vom 26. November 1889.

Wie im Patente Nr. 38802 gezeigt ist, erhält man durch Einwirkung von Phenolen und Aminen auf die Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther werthvolle Azofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade in äusserst klaren blaustichigen Nuancen anfärben. In den Zusatzpatenten Nr. 53567 und 63952 und im Patente Nr. 57166 sind ferner blaue, direct färbende Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther auf Dioxynaphtalinmonosulfosäuren entstehen.

Ebenso werthvolle Farbstoffe werden erhalten, wenn man die Diamidodiphenoläther mit derjenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäure

combinirt, welche als Dioxynaphtalinmonosulfosäure C bezeichnet wird und auf folgende Weise entsteht:

Wenn man die $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtolmonosulfosäure durch Erhitzen mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure von 66° B., monohydratischer Säure, schwach rauchender Säure oder Monochlorhydrin bei Temperaturen unter 100° weiter sulfurirt, so erhält man eine α-Naphtoldisulfosäure, welche sich von den α-Disulfosäuren der Patente Nr. 40571 und 45776 dadurch unterscheidet, dass sie nicht wie jene eine Nitrosoverbindung liefert.

Unterwirft man diese α-Naphtoldisulfosäure der Behandlung mit schmelzenden Alkalien, so erhält man die Dioxynaphtalinmonosulfosäure C.

Zur Darstellung dieser neuen Sulfosäure werden 60 kg α-Naphtoldisulfosäure mit 200 kg 60procentiger Natronlauge 16 Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Beim Lösen der Schmelze in so viel Salzsäure, dass gerade eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht, scheidet sich das saure Natronsalz der neuen Säure in grossen, seideglänzenden Blättchen ab, welche kein Krystallwasser enthalten.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, unterscheidet sich diese Säure scharf von denen, welche bisher bekannt und durch Verschmelzen von Naphtalintrisulfosäure bezw. Naphtoldisulfosäuren erhalten worden sind.

Verhalten gegen	Dioxynaphtalinmonosulfosäure				Dioxynaphtalinmonosulfosäure C
	des Patentes Nr. 42261	aus β-Naphtoldisulfosäure R	aus β-Naphtoldisulfosäure G	aus α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571	
		durch Verschmelzen mit Alkalien			
Eisenchlorid	grün unbeständig	intensives Violett	grün unbeständig	schmutzig-grüner Niederschlag	blaugrüne unbeständige Färbung
1 bis 2 Tropfen Chlorkalk	bernsteingelb	bernsteingelb	purpurroth	grüne Lösung unbeständig	rothbraune Färbung
Ueberschüssiger Chlorkalk	Färbung verschwindet vollständig	Färbung wird intensiver	Färbung wird intensiver	Entfärbung	keine Veränderung

Von denjenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, welche man durch Weitersulfiren von Dioxynaphtalin erhält, und von welchen speciell hier die im Patente Nr. 41934 beschriebene, sich von einem α-Dioxynaphtalin ableitende, zu berücksichtigen wäre, unterscheidet sie sich durch ihre Beständigkeit, da bekanntlich diese Art von Sulfosäuren in Form ihrer Salze und als freie Säure sehr zersetzlicher Natur sind.

Die mit Hülfe der beschriebenen neuen Dioxynaphtalinmonosulfosäure C erhaltenen Farbstoffe sind von rein grünblauer Nuance, welche

bei künstlicher Beleuchtung noch die sehr werthvolle Eigenschaft zeigen, sehr grünblau zu erscheinen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe ist dem im Hauptpatente beschriebenen analog.

Beispiel: 24,4 kg Diamidodiphenolmethyläther werden in bekannter Weise diazotirt; die erhaltene Lösung des Tetrazodiphenoläthers lässt man in eine mit Natriumacetat versetzte oder sodaalkalische Lösung von 55 kg dioxynaphtalinmonosulfosaurem C-Natron einfliessen. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Farbstoff als unlöslicher Niederschlag ab. Man kocht nun auf (im Falle man eine essigsaure Lösung benutzt hat, nach vorheriger Neutralisation mit Soda) und filtrirt nach einiger Zeit den Farbstoff ab, wäscht und trocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade in grünstichigen Nuancen an, welche denen durch Einwirkung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure auf Diamidodiphenoläther erhaltenen zu vergleichen sind.

Ganz ähnliche Nuancen erhält man auch bei Verwendung des Aethyläthers des Diamidodiphenols.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 38802 zur Darstellung blauer, direct färbender Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenoläthern, darin bestehend, dass man Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther anstatt auf die im Hauptpatente verwendeten Phenole und Amine hier auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure (C) einwirken lässt, welche aus der durch Weitersulfiren der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen α-Naphtoldisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten werden kann.

Nr. 68462. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Fünfter Zusatz zum Patente Nr. 55648 vom 13. October 1889.

Vom 1. Juli 1891.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes die dort verwendete γ-Amidonaphtolmonosulfosäure durch die Amidonaphtolmonosulfosäure H, so erhält man, namentlich dann, wenn in alkalischer Lösung gearbeitet wird, werthvolle schwarze Disazofarbstoffe.

Die Amidonaphtolmonosulfosäure H wird dargestellt, indem Naphtalin-β-sulfosäure zweifach nitrirt, zu Diamidonaphtalinmonosulfosäure reducirt und letztere mit Mineralsäuren erhitzt wird. Die Säure ist nahezu unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Das Na-Salz ist leicht löslich. Salpetrige Säure liefert die in Wasser unlösliche, gelb gefärbte Diazoverbindung.

Das Verfahren ist das in den Beispielen des Hauptpatentes beschriebene.

Man erhält aus Amidonaphtolmonosulfosäure H und der Tetrazoverbindung von Benzidin schwarzblau, Tolidin blauschwarz.

Auch in dem Verfahren des Patentes Nr. 57857 (Erster Zusatz zum Patente Nr. 55648) lässt sich die Amidonaphtolmonosulfosäure H mit Vortheil verwenden. Man gelangt so zu gemischten Farbstoffen, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Farbstoffen des Patentes Nr. 57857 im Wesentlichen gleichen.

Der gemischte Farbstoff aus 1 Aeq. Tetrazodiphenyl, 1 Aeq. Amidonaphtolmonosulfosäure H und 1 Aeq.:

α-Naphtol-α-sulfosäure . .	färbt	ungebeizte	Baumwolle	blauviolett.
Naphthionsäure	„	„	„	braunroth,
β-Naphtylamin-β-sulfosäure	„	„	„	braunroth,
Salicylsäure	„	„	„	braun,
Phenol	„	„	„	braun,
γ-Amidonaphtolsulfosäure .	„	„	„	blauschwarz.

Analoge Producte erhält man aus Tolidin, Methylbenzidin, Diamidodiphenoläther.

Patentansprüche:

1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 55648, darin bestehend, dass die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin statt mit γ-Amidonaphtolsulfosäure hier mit 2 Aeq. Amidonaphtolmonosulfosäure H in alkalischer Lösung verbunden werden.
2. Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 55648, darin bestehend, dass 1 Aeq. Tetrazodiphenyl mit 1 Aeq. Amidonaphtolmonosulfosäure H an Stelle der dort verwendeten γ-Amidonaphtolsulfosäure und 1 Aeq. α-Naphtol-α-sulfosäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, Salicylsäure, Phenol γ-Amidonaphtolsulfosäure verbunden wird.

Nr. 68529. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Diazofarbstoffen auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co in Elberfeld.

Vom 19. December 1891.

Um im Zeugdruck echte, der Wäsche und Seife widerstehende Färbungen herzustellen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen. Gewöhnlich verfährt man in der Weise, dass man die Farbstoffe in der Verdickung mit einer Beize (basische Anilinfarbstoffe mit Tannin, Oxyketonfarbstoffe etc. mit einem Metallsalz) auf den Stoff aufdruckt und denselben dämpft. Während des Dämpfens entsteht eine auf der Faser fest haltende Verbindung des Farbstoffes mit der Beize, ein Lack, der meist hinreichende Widerstandsfähigkeit gegen Wäsche und Seife besitzt. Ein zweites Verfahren zur Erzeugung echter Druck-

farben, welches erst in neuerer Zeit allgemein bekannt geworden ist, besteht darin, dass man unlösliche Azofarbstoffe auf der Faser erzeugt. Das Gewebe wird zu diesem Zwecke mit einem Phenol (meist β-Naphtol) geklotzt und die Diazoverbindung in irgend einer Form (in Wasser gelöst und mit der Verdickung angeführt) aufgedruckt. Dieses Verfahren, nach welchem man bisher nur halbwegs brauchbare rothe Färbungen hergestellt hat, zeigt jedoch verschiedene Schattenseiten. Namentlich erhält man nach demselben nur schwer sogenannte Unifarben; auch die vielfach zu umständliche Bereitung der Diazoverbindungen und ihre leichte Zersetzbarkeit, in Folge deren sie sich nicht in Form von Druckfarben aufbewahren lassen, sind Ursache gewesen, weshalb dieses zweite Verfahren keine grosse Anwendung gefunden hat. Eine Combination der beiden beschriebenen Verfahren ist bisher nicht bekannt geworden. Wir haben nun gefunden, dass sich gewisse beizefärbende Azofarbstoffe, welche in gewöhnlicher Weise auf Stoffen etc. durch Druck mit Metallsalzen fixirt worden sind und welche noch eine freie Amidogruppe enthalten, beim Behandeln mit salpetriger Säure ohne Zersetzung des Metalllackes in Diazoverbindungen überführen lassen, welche sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen der verschiedensten Nuancen combiniren. Das allgemeine Verfahren zur Erzeugung dieser Druckfarben ist das folgende:

Eine Amidoazoverbindung, welche einerseits ein zur Fixirung der Beize (Chromverbindungen, Thonerde etc.) nöthiges Radical (eine Carboxylgruppe, Hydroxylgruppen in o-Stellung u. s. w.), andererseits noch eine freie Amidogruppe enthält, wird mit der Beize und dem nöthigen Verdickungsmaterial auf den Stoff aufgedruckt. Alsdann wird derselbe gedämpft, gemalzt, geseift etc. und noch nass in eine schwach angesäuerte Lösung von Natriumnitrit in viel Wasser gebracht und darin umgezogen. Durch die vorhandene verdünnte Säure wird der Metalllack kaum angegriffen. Denn wenn auch viele Lacke auf der Faser von stark concentrirten Säuren, namentlich beim Erwärmen, zersetzt oder aufgelöst werden, so sind sie doch gegen sehr verdünnte Säuren vollkommen widerstandsfähig, so dass sie auf der Faser ohne Zerstörung des Lackes diazotirt werden können. Die erfolgte Diazotirung ist in der Regel am Farbenumschlag zu erkennen, da die auf der Faser erzeugten Diazoverbindungen meist eine andere Farbe als die ursprünglichen Lacke besitzen. Gewöhnlich ist die Diazotirung nach einer viertel bis einer halben Stunde beendet, worauf der Stoff in kaltem Wasser gut gespült und dann in die schwach alkalische Lösung eines Phenols oder in die neutrale oder schwach essigsaure Lösung eines Amins gebracht und darin gut bewegt wird. Wenn keine Zunahme der Intensität des Farbentones mehr zu bemerken ist, nimmt man den Stoff heraus und behandelt ihn in der gewöhnlichen Weise weiter, d. h. man wäscht und seift ihn. Aus den angewendeten gelben und rothen bis braunen Amidoazofarbstoffen erhält man so durch Diazo-

tiren auf der Faser und Kuppeln mit Farbstoffcomponenten braune und violettblaue und grüne bis schwarze Nuancen, welche in dieser Mannigfaltigkeit und in dieser Tiefe sonst nicht leicht zu erzielen sind.

Die Färbungen selbst besitzen in Folge der Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit der so auf der Faser erzeugten Disazofarbstoffe eine ausserordentlich grosse Echtheit gegen Wäsche und Seife.

Als Beispiele mögen die folgenden dienen:

Beispiel I.

Erzeugung eines waschechten Bordeauxroths.

Der Stoff wird in einer Druckpaste von folgender Zusammensetzung bedruckt:

20 g p-Amidobenzolazosalicylsäure (Ber. 18, Ref. 627) (p-Phenylendiaminazosalicylsäure), gelöst in 300 ccm Wasser, 620 g essigsaurer Stärketraganthverdickung, 60 g essigsaures Chrom von 20° B., eine Stunde ohne Druck gedämpft, alsdann gekreidet und gemalzt, 20 Minuten bei 40° R. geseift, mit kaltem Wasser gewaschen und alsdann noch nass in eine stark verdünnte angesäuerte Lösung von 10 g Natriumnitrit gebracht. Die ursprünglich gelbe Farbe schlägt in Braunschwarz um, nach etwa einer halben Stunde ist der Stoff an den bedruckten Stellen rein braun gefärbt und die Diazotirung beendet. Man wäscht den Stoff mit kaltem Wasser, um jede Spur salpetriger Säure zu entfernen, und lässt ihn durch eine mit wenig Soda versetzte Lösung von 20 g β-Naphtolnatrium passiren. Die braune Farbe der Diazoverbindung geht alsbald in die bordeauxrothe des Disazofarbstoffes über, worauf der Stoff herausgenommen, mit Wasser gespült und warm geseift wird. Aehnliche Nuancen erhält man beim Ersatze des Salicylsäurefarbstoffes in diesem Beispiel durch die entsprechenden Farbstoffe aus o- und m-Kresotinsäure oder 1.3.5-Dioxybenzoësäure, während man bei Verwendung der Farbstoffe aus Naphtolcarbonsäuren zu mehr braunen Färbungen gelangt.

Beispiel II.

Erzeugung eines waschechten Blauschwarzes.

30 g einer 10 proc. Paste von m-Amidobenzoësäureazo-α-naphtylamin, 62 kg essigsaure Stärketraganthverdickung und 8 g essigsaures Chrom von 20° B. werden auf den Stoff aufgedruckt. Nach dem Dämpfen etc. bringt man den Stoff in ein angesäuertes Nitritbad und dann in eine Auflösung von salzsaurem Aethyl-β-naphtylamin. Man lässt den Stoff etwa eine Stunde darin und erwärmt zuletzt auf 30 bis 40°. Die ursprünglich orangerothe Farbe des Stoffes geht dabei in ein tiefes Blauschwarz über, welches sich als äusserst waschecht erweist. Verwendet man in diesem Beispiel an Stelle des Aethyl-β-naphtylamins andere Componenten, so gelangt man zu nachstehenden Resultaten:

Man erhält

mit Phenol, Kresolen und Resorcin . . .	Braun,
„ α-Naphtol	Dunkelbraunviolett,
„ β-Naphtol	Dunkelviolett,
„ α-Naphtylamin	Braun,
„ Aethyl-α-naphtylamin	Braunschwarz,
„ β-Naphtylamin	Rothbraun,
„ Amidonaphtolen	Violettbraun,
„ Amidonaphtoläthern	Violettschwarz,
„ Dioxynaphtalinen	Violett- bis Blauschwarz.

Beim Ersatz dieser Phenole und Amine durch ihre Sulfo- und Carbonsäuren werden ähnliche Nuancen erzielt; so erhält man bei Verwendung von α-Naphtol-α-monosulfosäure ein Violettbraun und von 1.8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ein blaustichiges Grünschwarz etc. Selbstverständlich lassen sich die hier genannten Componenten, die an letzter Stelle verwendet werden, auch in Beispiel I. zur Anwendung bringen. Man erhält dann im Allgemeinen etwas rothstichigere Nuancen, als wie oben für den Farbstoff aus m-Diazobenzoësäure und α-Naphtylamin angegeben wurde.

Beispiel III.

Erzeugung eines waschechten Blaugrüns.

Der Farbstoff Amidosalicylsäure-azo-α-amido-β-naphtoläther wird in der im Beispiel I. angegebenen Art und Weise auf Stoff gedruckt und dann in seine Diazoverbindung verwandelt. Durch Combiniren derselben mit β-Naphtol gelangt man zu einem dunkeln Blaugrün. In gleicher Weise vermag man aus allen Amidoazofarbstoffen, deren Amidogruppe weiter diazotirbar ist und welche die Fähigkeit besitzen, vermöge ihrer Carboxyl- oder Hydroxylgruppen Lacke zu bilden, durch Diazotiren auf der Faser und Combiniren mit Aminen oder Phenolen dunkle Färbungen der verschiedensten Nuancen herzustellen. Ausser den in Beispiel I. angeführten Farbstoffen aus p-Phenylendiamin haben wir bisher die Combinationen aus den Diazoverbindungen von o-, m- und p-Amidobenzoësäure, o- und p-Amidosalicylsäure, Amidokresotinsäuren, Amidoparaoxybenzoësäuren, Amidophtalsäuren und deren Sulfosäuren mit α-Naphtylamin, Amidonaphtolen, α-Amidonaphtoläther, α-Amidonaphtoxylessigsäure, p-Amidonaphtolsulfosäure, 1.8-Aminonaphtol-β-disulfosäure und α-Amidonaphtalin-β-monosulfosäuren (β-, γ- und δ- von Cleve) dem eben beschriebenen Verfahren unterworfen; wir sind dabei zu den bereits genannten Resultaten gelangt.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung brauner, violetter, blauer und grüner bis schwarzer Disazofarbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man Stoffe, welche mit beizenfärbenden Amidoazo-

farbstoffen, deren Amidogruppe weiter diazotirbar ist, bedruckt sind, nach einander mit schwach sauren Nitritlösungen und alkalischen oder essigsauren Bädern von Phenolen oder Aminen behandelt.

Nr. 68920. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von neuen Basen durch Condensation von Benzidin oder Diamidodiphenoläther mit Formaldehyd.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Zusatz zum Patente Nr. 66737 vom 26. April 1892.

Vom 3. Mai 1892.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 66737 das dort verwendete Tolidin durch Benzidin oder einen Diamidodiphenoläther, wie z. B. Dianisidin, so erhält man ebenfalls neue Condensationsproducte, die sich zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen verwenden lassen.

I. Zur Darstellung des Condensationsproductes aus Benzidin und Formaldehyd verfährt man wie folgt:

18,4 kg Benzidin und 22 kg basisch salzsaures Benzidin werden mit so viel Alkohol angerührt, dass ein dicker Brei entsteht, und hierauf mit 7,5 kg 40 proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Masse wird hierauf 12 Stunden sich selbst überlassen, wobei dieselbe erhärtet und eine hellgelbe Farbe annimmt; nach Verlauf dieser Zeit erhitzt man 12 Stunden lang auf 100° C. oder darüber. Die Schmelze stellt eine zähe, harzartige, grüngelbe Masse dar, die nach dem Erkalten hart und spröde wird.

Das Reactionsproduct behandelt man mit etwas mehr als der theoretischen Menge verdünnter heisser Schwefelsäure; die neue Base geht dabei vollständig in Lösung, während das der Reaction entgangene Benzidin als schwer lösliches schwefelsaures Salz durch Filtration getrennt wird. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Base durch Alkalien als hellgrüner, flockiger Niederschlag ausgefällt.

Die neue Base schmilzt zwischen 84 bis 100° C.; sie ist in heissem Alkohol etwas löslich, in Benzol und Aether beinahe unlöslich; ihr schwefelsaures bezw. salzsaures Salz löst sich leicht in Wasser. Durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Nitrit erhält man eine in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung, die z. B. mit Naphtylaminsulfosäuren substantive Baumwollfarbstoffe bildet.

II. Das Condensationsproduct aus Dianisidin und Formaldehyd lässt sich in folgender Weise darstellen:

24,4 kg Dianisidin und 28 kg basisch salzsaures Dianisidin werden mit einer genügenden Quantität Alkohol zu einer dicken Paste angerieben und hierauf mit 7,5 kg einer 40 proc. Formaldehydlösung versetzt. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhitzt man 12 Stunden lang auf dem Wasserbade. Die erhaltene Schmelze

stellt eine zähflüssige, dunkelgefärbte Masse dar, die nach dem Erkalten oft erst nach längerer Zeit erstarrt. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht in derselben Weise, wie unter I. angegeben.

Die neue Base schmilzt zwischen 75 bis 90° C.; sie ist löslich in Alkohol und Benzol, beinahe unlöslich in Aether; ihr schwefelsaures bezw. salzsaures Salz löst sich leicht in Wasser. Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Base durch Alkalien in Form hellgrauer harziger Flocken ausgefällt, die bald fest werden und sich dunkler färben. Durch Behandlung der salzsauren Lösung mit Nitrit erhält man eine lösliche Diazoverbindung, die sich zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen verwenden lässt.

Patentanspruch: Darstellung neuer Basen nach dem Verfahren des Hauptpatentes, darin bestehend, dass man, an Stelle des dort angegebenen Tolidins und basischen salzsauren Tolidins, Benzidin und basisches salzsaures Benzidin oder Dianisidin und basisches salzsaures Dianisidin auf eine Formaldehydlösung einwirken lässt.

Nr. 68953. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten.

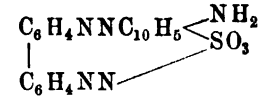
Dr. Martin Lange in Amersfoort (Holland).

Vom 3. September 1891.

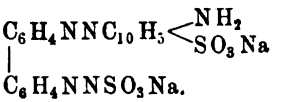
Aus Publicationen und Patentschriften ist es bekannt, dass die Tetrazokörper mit den Sulfosäuren der aromatischen Phenole und Amine sogenannte Zwischenverbindungen (Ber. **19**, 1697) bilden, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und demzufolge zur Combination mit einem zweiten Molecul eines Phenols oder Amins unter Bildung von Disazofarbstoffen befähigt sind.

Man kann die bezeichneten Zwischenverbindungen aber auch noch in anderer Weise zur Erzeugung eigenthümlicher werthvoller Azoverbindungen benutzen, wenn man nämlich an Stelle eines Moleculs Phenol bezw. Amin 1 Mol. schweflige Säure bezw. 1 Mol. eines Salzes derselben auf dieselben einwirken lässt.

So entsteht beispielsweise aus der Zwischenverbindung:



erhalten durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit Naphthionsäure, durch Behandeln derselben mit Sulfit der Körper:



Zur Erzeugung derartiger Sulfitverbindungen verfährt man im Allgemeinen in der Weise, dass man zunächst 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit irgend einer Sulfo- bezw. Carbonsäure eines aromatischen Phenols oder Amins zu einer Zwischenverbindung combinirt und die Suspension bezw. Lösung dieser Zwischenverbindung mit der Lösung von 1 Mol. Natriumsulfit versetzt. In den meisten Fällen geht die neue Verbindung alsdann in Lösung.

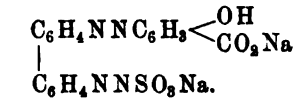
Für die Baumwollenfärberei sind die so erhaltenen Farbstoffe wenig geeignet, da dieselben auf der Pflanzenfaser dem Licht wenig Widerstand zu leisten vermögen. Imprägnirt man einen, mit einem der bezeichneten Farbstoffe tingirten Baumwollenstrang mit der Lösung eines aromatischen Phenols oder Amins und belichtet denselben, so tritt die Diazogruppe mit dem Phenol in Reaction und es wird einer der bekannten Tetrazofarbstoffe gebildet.

Die Ausfärbungen der neuen Sulfitverbindungen auf Wolle dagegen widerstehen dem Licht vollkommen und vertragen auch die Behandlung mit Seife in der Wärme.

Folgende Beispiele geben die zunächst dargestellten und auf ihre praktische Verwendung geprüften, nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen Farbstoffe.

Beispiel I.

Farbstoff aus Tetrazodiphenyl, Salicylsäure und Sulfit.



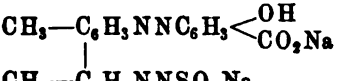
18,4 Thle. Benzidinbase werden mit 58 Thln. concentrirter Salzsäure in 900 Thln. Wasser gelöst und mit 14 Thln. Natriumnitrit diazotirt.

Die so erhaltene Lösung von Tetrazodiphenyl lässt man in eine wässerige Auflösung von 13,8 Thln. Salicylsäure und 25 Thln. Natriumcarbonat einlaufen. Nachdem alles Tetrazodiphenyl verbraucht und die Zwischenverbindung vollständig gebildet ist, setzt man 12,6 Thle. Natriumsulfit, gelöst oder in fester Form, hinzu und rührt die Flüssigkeit so lange, bis alle Zwischenverbindung verschwunden ist. Dieser Punkt ist erreicht, sobald eine Probe mit alkalischer α-Naphtollösung keine Farbenänderung mehr ergiebt. Man bringt alsdann durch Erwärmen den Farbstoff in Lösung und fällt mit Kochsalz. Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle in saurem oder neutralem Bade lebhaft gelb.

Statt mit Natriumsulfit zu versetzen, kann man auch in die Flüssigkeit direct schweflige Säure einleiten.

Beispiel II.

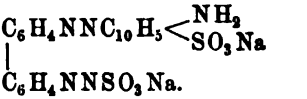
Farbstoff aus Tetrazoditolyl, Salicylsäure und Natriumsulfit.



Ersetzt man in Beispiel I. die 18,4 Thle. Benzidinbase durch die äquivalente Menge, d. i. 21,2 Thle. Tolidin, und verfährt im Uebrigen wie angegeben ist, so erhält man einen leicht löslichen gelben Farbstoff, dessen Nuance wenig von derjenigen des nach Beispiel I. erhaltenen differirt.

Beispiel III.

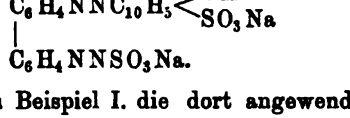
Farbstoff aus Tetrazodiphenyl, Naphthionsäure und Natriumsulfit.



Wendet man im Beispiel I. an Stelle der 13,8 Thle. Salicylsäure die äquivalente Menge Naphthionsäure (22,5 Thle.) an und operirt sonst wie dort, so erhält man einen orangerothen Farbstoff.

Beispiel IV.

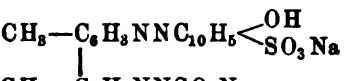
Farbstoff aus Tetrazodiphenyl, Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure und Natriumsulfit.



Ersetzt man in Beispiel I. die dort angewendete Menge Salicylsäure durch 24,6 Thle. β-naphtolmonosulfosaures Natron (Schäffer'sche Säure) und operirt im Uebrigen wie dort, so erhält man einen ponceaurothen, sehr lebhaften, vollkommen säureechten Farbstoff.

Beispiel V.

Farbstoff aus Tetrazoditolyl, Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure und Natriumsulfit.



Ersetzt man in Beispiel IV. die dort angewendete Menge Benzidinbase durch die äquivalente Menge Tolidin (21,2 Thle.), so

erhält man einen Farbstoff von etwas bläulicherem Ton, als nach Beispiel IV.

Im Princip ist es gleichgültig, ob man schweflige Säure in die Suspension der Zwischenverbindung einleitet, oder aber mit der äquivalenten Menge Natriumsulfit versetzt, da auch in saurer Lösung in der Kälte eine Reduction zu der entsprechenden Hydrazinsulfosäure nicht erfolgt bezw. nicht erfolgen kann, wenn man keinen Ueberschuss von schwefliger Säure verwendet.

In der Praxis wird man unzweifelhaft das Operiren mit Natriumsulfit vorziehen. Will man mit schwefliger Säure operiren, so verfährt man in der Weise, dass man in den angeführten Beispielen an Stelle von 12,6 kg Natriumsulfit die äquivalente Menge wässeriger schwefliger Säure, d. i. 64 Thle. vom specifischen Gewicht 1,052 hinzufügt und darauf mit Soda alkalisch macht.

Das Resultat bezüglich der Farbstoffbildung bleibt in jedem Beispiel wie bei Anwendung von Sulfit.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten, darin bestehend, dass man die Zwischenverbindungen, welche man erhält, aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure oder β-Naphtolsulfosäure (Schäffer'sche Säure) mit schwefliger Säure bezw. schwefligsauren Salzen behandelt.

Nr. 69095. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 14. Mai 1890.

Wenn man auf diejenige $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien verschmilzt, und die behufs leichter Unterscheidung von anderen Isomeren kurz als „Chromotropsäure" bezeichnet wird, Diazo- oder Tetrazoverbindungen einwirken lässt, so resultiren ponceau-, cochenille-, bordeauxrothe und rothviolette bis violettblaue Azofarbstoffe, welche alle vortheilhaften Eigenschaften der bisher im Gebrauch befindlichen Azofarbstoffe besitzen und ausserdem im Gegensatz zu diesen in Folge ihrer ausserordentlichen Löslichkeit auch ganz besonders für die Anwendung im Wolldruck, vor allem in ihren blaustichigen Nuancen, geeignet sind. Es gelingt beispielsweise mit ihnen ganz satte Töne zu erzeugen, welche äusserst egal sind, was mit Hülfe der seither bekannten Azofarbstoffe nicht zu erreichen ist, da diese sich wegen ihrer mangelhaften Löslichkeit in der Druckfarbe als solche oder durch die nöthigen Zusätze von Weinsäure, Oxalsäure etc. als Farbsäuren ausscheiden. Vor den meisten seither bekannten Azofarbstoffen

zeichnen sich die neuen Farbstoffe auch noch durch ein auffallend gutes Egalisirungsvermögen aus.

Durch ein besonderes, nur ihnen eigenthümliches Verhalten gegen Metallsalze ausgezeichnet, bilden sie eine neue Gruppe von Farbstoffen, welche von anderen bekannten scharf unterschieden ist. Es gelingt nämlich, mit Hülfe des gleichzeitigen Zusatzes von verschiedenen Metallsalzen, z. B. Alaun, Kupfersulfat, chromsaurem Kali u. dergl., zur Färbeflotte oder zur Druckfarbe oder durch die nachherige Einwirkung von Beizen mit ein und demselben Farbstoff eine Reihe der verschiedenartigsten, gleichmässig echten, im Ueberschein besonders prachtvoll leuchtenden Nuancen herzustellen, deren Ton sich von Cochenilleroth über Bordeaux, Prune und Violett bis ins tiefste Schwarz erstreckt.

Demnach kann man von einer bestimmten Nuance eines Farbstoffes dieser Gruppe nicht sprechen; die neuen Farben erhielten wegen der Vielfältigkeit und Wandelbarkeit der damit erzielbaren Farbtöne den Namen „Chromotrope".

Das eben geschilderte eigenthümliche Verhalten bei der oben hervorgehobenen nachherigen Einwirkung von Beizen, welches besonders bei Anwendung von Chrombeize hervortritt, charakterisirt die vorliegenden Farbstoffe als eigene Gruppe und unterscheidet sie scharf von den seither bekannten Farben.

Färbt man nämlich die in Rede stehenden Farbstoffe nicht so, wie vorhin angegeben, sondern nach der bei Beizenfarbstoffen allgemein üblichen Methode — also auf Wollstoffe, welche mit Metallbeizen vorbehandelt sind, z. B. mit Alaun oder Chromverbindungen, wie dies besonders in den beiden Patenten Nr. 49979 und Nr. 49872, welche die einzigen bemerkenswerthen, zur Zeit bekannten Beizenazofarbstoffe beschreiben, die sich vom Dioxynaphtalin oder dessen Sulfosäuren ableiten, vorgeschrieben ist — so erhält man ganz unbrauchbare Resultate. Färbt man andererseits die Farbstoffe eben erwähnter Patente mit chromsaurem Kali auf die Weise, wie die Farben der vorliegenden Patentschrift gefärbt werden müssen, um ein Blauschwarz zu erzielen, so ist ein vollständiger Misserfolg das Resultat: man erhält an Stelle der blauvioletten bis blauen Töne werthlose, schmutzig braune Nuancen.

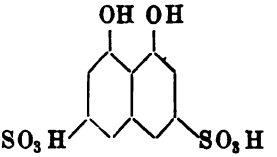
Da ausserdem die übrigen wenigen angewendeten beizenziehenden Azofarbstoffe mit Beizen Färbungen liefern, welche sich von den sauren Färbungen in der Nuance nur wenig (vergl. u. A. Lehne, Färberztg. 1890/91, S. 145), hauptsächlich nur durch grössere Echtheit unterscheiden, während mit den neuen Farbstoffen dagegen nicht nur diese Echtheit erreicht, sondern auch noch mit jeder Beize eine von der sauren Färbung vollständig verschiedene Nuance erzielt wird, so können die Chromotrope nicht kurzweg mit den bisher bekannten Beizenazofarbstoffen, die Dioxynaphtalinderivate mit inbegriffen, in eine Reihe gestellt werden. Allerdings bilden sie, wie diese, auf der

Farbstoff aus:	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
Anilin	Braunroth	Gelbroth	Gelbroth	Orangeroth	Violettroth	Gelbroth	Carmoisinroth	Violettschwarz
as-m-Xylidin	Braun	Carminroth	Carminroth	Weinroth	Violettroth	Roth	Carminroth	Violettschwarz
ψ-Cumidin	Schwarzbraun mit Kupferglanz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Violett	Fuchsinroth	Carminroth	Violettschwarz
α-Naphtylamin	Schwarz mit Kupferglanz	Violettroth	Roth	Gelbroth	Tiefreinblau	Rothviolett	Violettroth	Blauschwarz
β-Naphtylamin	Schwarz mit Kupferglanz	Carminroth	Roth	Gelbroth	Marineblau	Carminroth	Carminroth	Blauschwarz
Amidoazobenzol	Schwarz mit Kupferglanz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blaugrün	Violettroth	Violettroth	Grünschwarz
Amidoazotoluol	Schwarz	Rothviolett	Fuchsinroth	Rothviolett	Blaugrün	Weinroth	Rothviolett	Grünschwarz
Sulfanilsäure	Rothbraun mit Metallglanz	Gelbroth	Gelbroth	Weinroth	Violett	Weinroth	Carmoisinroth	Röthlichgrauschwarz
Metanilsäure	Rothbraun mit Metallglanz	Gelbroth	Gelbroth	Weinroth	Violett	Weinroth	Gelblichcarmoisinroth	Grauschwarz
Toluidinsulfosäure . . .	Rothgrau	Carminroth	Carminroth	Dunkelcarminroth	Rothviolett	Carmoisinroth	Bläulichcarmoisinroth	Grauschwarz
Amidophenolsulfosäure .	Rothbraun	Gelbroth	Gelbroth	Violettroth	Violett	Violett	Bräunlichroth	Röthlichgrauschwarz
as-m-Xylidinsulfosäure .	Rothbraun	Gelbroth	Gelbroth	Carminroth	Violett	Gelbroth	Scharlachroth	Grauroth
Naphthionsäure	Schwarz mit Kupferglanz	Rothviolett	Rothviolett	Weinroth	Tiefmarineblau	Rothviolett	Violettroth	Schwarzblau
β-Naphtylamindisulfosäure (Brönner) . .	Grünschwarz mit Kupferglanz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Blauviolett	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Schwarzblau
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl)	Röthlich-	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Bordeaux-	Tiefblau	Fuchsinroth	Violettroth	(Graublau

[illegible]säure G	Grauschwarz	Carminroth	Carminroth	Ponceauroth	Blauviolett	Carminroth	Carminroth	Grauschwarz
β-Naphtylamindisulfosäure R	Grauschwarz	Roth	Carminroth	Carminroth	Tiefblau	Carminroth	Bordeauxroth	Rothgrau
β-Naphtylamintrisulfosäure	Gräulichroth	Tiefroth	Tiefroth	Fuchsinroth	Marineblau	Fuchsinroth	Mattroth	Röthlichgrau
Naphtalidinsulfosäure .	Rothschwarz	Violettroth	Violettroth	Weinroth	Tiefblauviolett	Violettroth	Violettroth	Blauschwarz
Amidoazobenzolsulfosäure	Gräulichroth	Violettroth	Violettroth	Rothviolett	Grün	Fuchsinroth	Rothbraun	Dunkelgrün
m-Nitranilin	Rothbraun	Ponceauroth	Ponceauroth	Gelbroth	Violett	Gelbroth	Ponceauroth	Röthlichschwarz
p-Nitranilin	Grünschwarz mit Metallglanz	Ponceauroth	Gelbroth	Rothviolett	Violett	Gelbroth	Carmoisinroth	Kohlschwarz
m-Amidobenzoësäure . .	Schwarz	Gelbroth	Gelbroth	Gelbroth	Rothviolett	Gelbroth	Carmoisinroth	Violettschwarz
o-Amidosalicylsäure . .	Rothbraun	Fuchsinroth	Gelbroth	Dunkelrothbraun	Violett	Gelbroth	Violettroth	Blauschwarz
p-Amidosalicylsäure . .	Schwarz	Fuchsinroth	Weinroth	Gelbroth	Violettroth	Fuchsinroth	Violettroth	Blauschwarz
Amido-p-oxybenzoësäure	Braunschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violett	Rothviolett	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Grauschwarz
o-Phenetidin	Rothbraun	Carminroth	Carminroth	Carminroth	Violett	Carminroth	Carminroth	Violettschwarz
p-Phenetidin	Rothbraun	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Gelbroth	Violett	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Grünschwarz
o-Anisidin	Grünschwarz mit Kupferglanz	Carminroth	Carminroth	Carminroth	Violett	Carminroth	Carminroth	Violettschwarz
p-Anisidin	Schwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Gelbroth	Violett	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Grünlichblauschwarz
o-Amido-p-Kresolmethyläther	Grünschwarz mit Metallglanz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Tiefblau	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Blauschwarz
Amidonaphtolmethyläther	Blauschwarz	Blauviolett	Blauviolett	Rothviolett	Grünblau	Blauviolett	Schmutzigviolett	Grauviolett
Benzidin	Schwarz mit Goldglanz	Violettblau	Reinblau	Weinroth	Tiefblau	Tiefblauviolett	Schwärzlichblau	Bläulichschwarz
Tolidin	Schwarz	Violettblau	Violettblau	Weinroth	Tiefblau	Violett	Schwärzlichblau	Bläulichschwarz
Diäthoxybenzidin . . .	Grauschwarz	Violettblau	Violettblau	Rothviolett	Reinblau	Blauviolett	Schwärzlichblau	Bläulichschwarz
Dimethoxybenzidin . . .	Grauschwarz	Violett	Violett	Weinroth	Reinblau	Blauviolett	Schwärzlichblau	Bläulichschwarz
m-Diamidodiphensäure .	Grünschwarz	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Roth	Violett	Fuchsinroth	Blauroth	Rothgrau

Faser mit Metallsalzen Farblacke, aber unter ganz anderen Bedingungen und mit ganz anderem Effect.

Offenbar ist dieses besondere Verhalten durch die Peristellung der beiden Hydroxylgruppen in der Muttersubstanz der Chromotropsäure bedingt; dieser kommt mit aller Wahrscheinlichkeit nachfolgende Constitution zu:



Die dargelegten besonderen Eigenschaften der Chromotrope sind an keiner anderen seither bekannten Dioxynaphtalinsulfosäure oder an keinem der Farbstoffe, die sich davon ableiten, nachgewiesen. Die technische Bedeutung der neuen Farbstoffgruppe gipfelt in der Thatsache, dass sie die ersten künstlichen Farbstoffe in sich schliesst, mit welchen die Schönheit des Blauholzschwarz vollkommen erreicht wird; ausserdem haben die mit den Chromotropen erhaltenen Färbungen vor den Blauholztönen noch den Vorzug der Säureechtheit voraus.

Das Verfahren zur Gewinnung der neuen Farbstoffe besteht darin, dass man eine äquivalente Menge einer Diazo- oder Tetrazoverbindung auf eine alkalisch gehaltene oder mit Natriumacetat versetzte Lösung der oben erwähnten Dioxynaphtalindisulfosäure einwirken lässt.

Beispiel: Man diazotirt 9,3 Thle. Anilin auf gewöhnliche Weise und lässt die Diazobenzolchloridlösung dann bei 0 bis 5° C. in eine ca. 15 bis 20 proc. Lösung von 40 Thln. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron und 15 Thln. Soda einlaufen. Die Combination tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendigt. Der Farbstoff fällt zum grössten Theil krystallinisch aus und wird nach bekanntem Verfahren gewonnen und gereinigt.

Die Eigenschaften und das Verhalten der beanspruchten Farbstoffe sind in beigefügter Tabelle (S. 688 u. 689) übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen Azofarbstoffen, welche die Eigenschaft von Säurefarbstoffen und echten Beizenfarbstoffen in sich vereinigen, darin bestehend, dass man die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen nachstehender Basen auf diejenige Dioxynaphtalindisulfosäure einwirken lässt, welche entsteht, wenn man die Naphtolsultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien verschmilzt.

Unter den oben erwähnten Basen sind verstanden:

Anilin,	β-Naphtylamin,
as-m-Xylidin,	Amidoazobenzol,
ψ-Cumidin,	Amidoazotoluol,
α-Naphtylamin,	Sulfanilsäure,

Metanilsäure,
Toluidinsulfosäure,
Amidophenolsulfosäure,
as-m-Xylidinsulfosäure,
Naphthionsäure,
β-Naphtylaminsulfosäure,
β-Naphtylamindisulfosäure (Brönner),
α-Naphtylamindisulfosäure G (Dahl),
β-Naphtylamindisulfosäure R,
β-Naphtylamintrisulfosäure,
Naphtalidinsulfosäure,
Amidoazobenzolsulfosäure,
m-Nitranilin,
p-Nitranilin,
m-Amidobenzoësäure,
o-Amidosalicylsäure,
p-Phenetidin,
p-Amidosalicylsäure,
Amido-p-oxybenzoësäure,
o-Phenetidin,
o-Anisidin,
p-Anisidin,
o-Amido-p-kresolmethyläther,
Amidonaphtolmethyläther,
Benzidin,
Tolidin,
Diäthoxybenzidin,
Dimethoxybenzidin,
m-Diamidodiphensäure.

Nr. 69155. Cl. 22. Verfahren zur Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf der Faser mittelst Disazofarbstoffen der Congogruppe aus Derivaten von Naphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 65262 vom 15. September 1891.

Vom 28. Februar 1892.

In dem Hauptpatente Nr. 65262 haben wir ein Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beschrieben, welches darin besteht, dass Baumwolle, welche mit den Farbstoffen aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 2 Mol. der Cleve'schen α-Naphtylamin-p-monosulfosäuren ($\beta, \gamma, \eta, \delta$), oder aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. einer der drei Cleve'schen α-Naphtylamin-p-monosulfosäuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren vorgefärbt ist, nach einander mit sauren Lösungen von Nitriten und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren behandelt wird.

Wir haben nun gefunden, dass sich in dem genannten Verfahren unter Erzielung desselben technischen Effectes an Stelle der Cleve'schen α-Naphtylaminsulfosäuren gewisse äthoxylirte Naphtylaminmonosulfosäuren verwenden lassen, und zwar diejenigen, welche aus β-Naphtol-β-monosulfosäure (2.6) bezw. β-Naphtol-δ-monosulfosäure (2.7) durch Aethyliren, durch weiteres Nitriren der so entstandenen Aethoxynaphtalinsulfosäuren und Reduciren der gebildeten Aethoxymononitronaphtalinsulfosäuren gewonnen werden. Diese beiden äthoxylirten Naphtylaminsulfosäuren, welche wir als:

α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure
($NH_2 : OC_2H_5 : SO_3H = 1:2:6$)

und α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure ($NH_2 : OC_2H_5 : SO_3H = 1:2:7$) bezeichnen, liefern unter Benutzung derjenigen Verfahren, welche durch die im Hauptpatente Nr. 65262 aufgezählten Patente geschützt und, beim Kuppeln mit Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, Tetrazostilbendisulfosäure sogenannte einfache und gemischte substantive Azofarbstoffe, je nachdem man 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 2 Mol. der genannten Säure oder mit 1 Mol. der letzteren und 1 Mol. irgend eines Amins, Phenols, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt. Diese einfachen und gemischten Tetrazofarbstoffe (Disazofarbstoffe) lassen sich nach unseren Beobachtungen auf der Faser weiter diazotiren und direct mit den verschiedensten Farbstoffcomponenten kuppeln, wobei vorwiegend grünstichig-blaue, durch ihre Echtheit gegen Walke sich hervorragend auszeichnende Nüancen erhalten werden.

Zur Erläuterung des Verfahrens, welches dem im Hauptpatente Nr. 65262 beschriebenen analog ist, diene das folgende Beispiel:

5 kg Baumwolle werden in einem Färbebade, welches durch Auflösen von $^1/_2$ kg des aus Tetrazodiphenylchlorid + 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure gebildeten Farbstoffes in ca. 125 Liter Wasser unter Zusatz von $^1/_2$ kg Kochsalz erhalten ist, kochend ausgefärbt. Nach dem Spülen wird die bläulichviolett gefärbte Baumwolle in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 150 g Nitrit in etwa 125 Liter Wasser gebracht und eine halbe Stunde lang gut in dieser Lösung umgezogen. Sobald die Diazotirung beendigt ist, wird die Baumwolle mit kaltem Wasser gespült und in eine Auflösung von 200 g β-Naphtolnatrium gebracht. Innerhalb kurzer Zeit ist die Kuppelung beendigt. Die resultirende grünlichblaue Nüance ist durch ihre Reinheit und vollkommene Echtheit gegen Wäsche ausgezeichnet.

An Stelle des in vorstehendem Beispiel verwendeten Farbstoffes aus Tetrazodiphenyl und 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure lassen sich auch die analogen, aus den übrigen Tetrazoverbindungen darstellbaren Producte, sowie die durch Kuppeln der oben genannten Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure oder je 1 Mol. der beiden Amidonaphtolätherdisulfosäuren entstehenden Farbstoffe verwenden, wobei man im Allgemeinen zu bedeutend mehr grünen Nüancen gelangt als bei Verwendung der einfachen Tetrazofarbstoffe (Disazofarbstoffe).

In gleicher Weise können die gemischten Tetrazofarbstoffe (Disazofarbstoffe), welche 1 Mol. der oben genannten Tetrazoverbindungen, 1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure bezw. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure und 1 Mol. irgend eines Amins,

Phenols, Amidophenols bezw. einer Sulfo- oder Carbonsäure dieser Componenten enthalten, dem obigen Verfahren unterworfen werden.

Die durch Diazotiren der vorstehenden einfachen oder gemischten Farbstoffe auf der Faser erhaltenen Diazoverbindungen lassen sich ferner in gleicher Weise wie mit β-Naphtol auch mit anderen Phenolen oder mit Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppeln, wobei man die Amine und gewisse Dioxynaphtaline, sowie deren Sulfosäuren in schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat zur Einwirkung gelangen lässt.

In der nachstehenden Tabelle haben wir diejenigen Nüancen zusammengestellt, welche bei Verwendung der aus den beiden Amidonaphtoläthersulfosäuren gewonnenen sogenannten einfachen Tetrazofarbstoffe durch Weiterdiazotiren auf der Faser und Kuppeln mit β-Naphtol erhalten werden.

Farbstoff aus 1 Molecül:

Tetrazodiphenyl	+ 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure	auf der Faser weiter diazotirt + β-Naphtol	grünstichig blau,
Tetrazophenyltolyl			grünstichig blau,
o-Tetrazoditolyl			grünblau,
Tetrazomonoäthoxydiphenyl .			grünblau,
Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl			grünblau,
o-Tetrazodiphenoläther . . .			grünblau,
Tetrazostilben			grünstichig blau,
Tetrazostilbendisulfosäure . .			grünstichig blau,
Tetrazodiphenyl	+ 2 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure		grünstichig blau,
Tetrazophenyltolyl			grünstichig blau,
o-Tetrazoditolyl			grünblau,
Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl			grünblau,
Tetrazomonoäthoxydiphenyl .			grünblau,
o-Tetrazodiphenoläther . . .			blaugrün,
Tetrazostilben			grünlich blau,
Tetrazostilbendisulfosäure . .			grünlich blau.

Zu ähnlichen Nüancen gelangt man, wenn man die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und je 1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure und α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure entstehenden Farbstoffe auf der Faser weiter diazotirt und mit β-Naphtol kuppelt. Aus der Reihe der übrigen gemischten Farbstoffe geben wir in nachstehender Tabelle für die aus 1 Mol. o-Tetrazodiphenoläther + 1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure durch Kuppeln mit den üblichen Farbstoffcomponenten erhaltenen Producte die nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser beim Kuppeln mit β-Naphtol resultirenden Nüancen an, wobei, je nachdem die gemischten Tetrazofarbstoffe eine oder zwei freie Amidogruppen enthalten, auch 1 oder 2 Mol. β-Naphtol zur Einwirkung gelangen.

Farbstoff aus 1 Mol. o-Tetrazodiphenoläther + 1 Mol. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure + 1 Mol.:

Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolsulfosäuren, Kresolsulfosäuren, Resorcinsulfosäuren, Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, 1.3.5-Dioxybenzoësäure	auf der Faser weiter diazotirt und gekuppelt mit 1 bezw. 2 Mol. β-Naphtol	blau
α- und β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (1.4), (1.5) und (1.8), β-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-β-sulfosäure, β-Naphtol-γ-sulfosäure, β-Naphtol-δ-sulfosäure, α-Naphtol-δ-disulfosäure, α-Naphtol-ε-disulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 38281), β-Naphtoldisulfosäure R, G und F, α- und β-Oxynaphtoësäure		blau oder grünlichblau
Dioxynaphtalin (1.2), (1.5), (1.8), (2.6), (2.7), (1.6), (2.8), 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S, 1.8-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S, 1.8-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, G und F		grünlichblau
Anilin, Toluidin, Xylidin		violett oder blau
m-Phenylendiamin, Toluylendiamin und deren Sulfosäuren		braun
α-Naphtylamin, α-Naphtylamin-o-monosulfosäure, Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure γ (Ber. 21, 3271), Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. 26, 447), Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure δ (Ber. 21, 3264), Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure, Phenyl- und Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren		blauviolett oder grünlichblau
Amidonaphtol (1.8), (1.5), (2.7), β-Amido-β-naphtoläther, γ-Amidonaphtolsulfosäure, 1.8-Amidonaphtolsulfosäuren		grünstichig schwarz

Aehnliche Nüancen resultiren bei Verwendung der analogen Farbstoffe, welche an Stelle der α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure die α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure enthalten.

Mittelst der aus den anderen Tetrazoverbindungen (Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl bezw. Tetrazomonoäthoxyphenyltolyl) gewonnenen gemischten Farbstoffe erhält man nach dem obigen Verfahren, d. i. durch Weiterdiazotiren auf der Faser und Kuppeln mit β-Naphtol Nüancen, deren Farben besonders bei den Derivaten der nicht oxalkylirten Diamine mehr oder weniger nach dem Roth des Spectrums hin verschoben sind.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 65262 zur Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf der Faser, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren hier die aus β-Naphtol-β-monosulfosäure (2.6) bezw. β-Naphtol-δ-monosulfosäure (2.7) durch Aethyliren, Nitriren und Reduciren entstehenden Säuren:

α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure
($NH_2 : OC_2H_5 : SO_3H = 1 : 2 : 6$)
bezw. α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure
($NH_2 : OC_2H_5 : SO_3H = 1 : 2 : 7$)

verwendet und Baumwolle, welche mit den Farbstoffen aus:

1. 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben bezw. Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. der oben genannten Amidonaphtoläthersulfosäuren,
2. 1 Mol. der aufgezählten Tetrazoverbindungen, 1 Mol. der genannten Amidonaphtoläthersulfosäuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren

vorgefärbt ist, auf einander folgenden Behandlungen mit sauren Lösungen von Nitriten und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren unterwirft.

Nr. 69166. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Disazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 68303 vom 11. Juni 1892.

Vom 10. August 1892.

Die Tetrazoverbindung der Diamidosalicylsäure verbindet sich ausser mit den früher genannten Körpern auch mit folgenden Substanzen zu werthvollen, chromgebeizte Wolle echt anfärbenden Farbstoffen. Das Herstellungsverfahren ist das früher beschriebene.

Der Farbstoff aus	färbt chromgebeizte Wolle
Kresol	gelbbraun,
Resorcin	braun,
m-Amidophenol	dunkelbraun,
m-Toluylendiamin	schwarzbraun,
m-Oxydiphenylamin	braun,
Naphthionsäure	rothbraun,
β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1 \beta_3$)	rothbraun,
β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1 \beta_4$)	rothbraun,
α-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1 \alpha_3$)	braun,
α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1 \alpha_2$)	blauschwarz,
β-Naphtolsulfosäure ($\beta_1 \beta_3$)	violettschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure R	violettschwarz,
γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt)	bordeaux,
Diphenylamin	olive,
Dimethylanilin	olive.

In der gleichen Weise wie andere Tetrazoverbindungen liefert auch die Tetrazosalicylsäure mit 1 Mol. der Phenole oder Amine Zwischenkörper, die sich weiter zu gemischten Azofarbstoffen combiniren lassen. Auch diese Farbstoffe zeigen die werthvolle Eigenschaft, Wolle mit Hülfe von Chrombeizen wasch- und walkecht zu färben.

Beispiel I.

16,8 kg Diamidosalicylsäure werden in 400 Liter Wasser und 120 kg Salzsäure gelöst und bei niederer Temperatur mit 14 kg Nitrit diazotirt. Die Tetrazoverbindung wird langsam in die auf — 2° C. abgekühlte Lösung von 36 kg Amidonaphtoldisulfosäure H und 150 kg Soda in 1500 Liter Wasser eingerührt. Die Bildung des rothviolett gefärbten Zwischenkörpers tritt sofort ein. Man giebt alsdann eine Lösung von 14,4 kg β-Naphtol in 200 Liter Wasser und 10 kg 40 proc. Lauge hinzu; nach ca. 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz abgeschieden; er färbt chromirte Wolle blauschwarz.

Beispiel II.

Die Tetrazoverbindung aus 16,8 kg Diamidosalicylsäure lässt man in eine Lösung von 25 kg naphthionsaurem Natron und 144 kg Natriumacetat in 1000 Liter Wasser einfliessen. Nach kurzer Zeit ist der rothbraun gefärbte Zwischenkörper fertig gebildet und keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar. Man giebt dann eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 28 kg γ-amidonaphtolsulfosaurem Natron hinzu. Nach 12 Stunden macht man mit Soda alkalisch und fällt aus der erwärmten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er färbt chromgebeizte Wolle bordeauxroth.

Beispiel III.

Die Tetrazoverbindung aus 16,8 kg Diamidosalicylsäure wird rasch mit einer schwach essigsauren Lösung von 26 kg γ-Amidonaphtolsulfonat und 144 kg Natriumacetat in 1000 Liter Wasser vermischt. Die Bildung des roth gefärbten Zwischenkörpers erfolgt sofort. Man giebt dann eine Lösung von 12 kg m-Phenylendiamin hinzu. Nach 12 Stunden wird mit Soda neutralisirt, die Flüssigkeit aufgekocht und mit Kochsalz der Farbstoff ausgeschieden. Derselbe färbt chromgebeizte Wolle braun.

In analoger Weise erhält man folgende Combinationen:

Tetrazosalicylsäure verbunden mit: 1 Mol.	+ 1 Mol.	färbt Wolle mit Chrombeize
α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$)	γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt)	schwarz
	Amidonaphtoldisulfosäure H	blauschwarz
	Dioxynaphtalindisulfosäure ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$)	„

Tetrazosalicylsäure verbunden mit: 1 Mol.	+ 1 Mol.	färbt Wolle mit Chrombeize
β-Naphtoldisulfosäure R	γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt)	schwarz
	Amidonaphtoldisulfosäure H	blauschwarz
	Dioxynaphtalindisulfosäure ($\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$)	„
β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$)	Phenol	gelbbraun
	Resorcin	dunkelbraun
	Naphthionsäure	braun
	γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt)	korinth
Naphthionsäure	Phenol	gelbbraun
	Resorcin	braun
	γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt)	korinth
γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch combinirt)	Phenol	violettbraun
	Resorcin	„
	m-Phenylendiamin	braunschwarz
	m-Toluylendiamin	„
	β-Naphtol	schwarz
	β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$)	braunviolett
	α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$)	schwarz
	β-Naphtoldisulfosäure R	„
	Amidonaphtoldisulfosäure H	blauschwarz
γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt)	Phenol	ziegelroth
	Resorcin	violettbraun
	m-Toluylendiamin	braun
	β-Naphtol	braunviolett
	β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$)	bordeaux
	m-Phenylendiamin	braun
	α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$)	violett
	β-Naphtoldisulfosäure R	„
	Amidonaphtolsulfosäure H	violettblau
Amidonaphtoldisulfosäure H (alkalisch oder sauer combinirt)	Phenol	violettschwarz
	Resorcin	„
	m-Phenylendiamin	schwarz
	m-Toluylendiamin	„
	β-Naphtol	blauschwarz
	β-Naphtylamin	schwarz
	β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$)	„
	α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$)	blauschwarz
	Naphtoldisulfosäure R	„

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung beizenfärbender Disazofarbstoffe für Wolle aus Diamidosalicylsäure, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung dieser Säure, statt mit 2 Mol. Phenol etc., hier verbunden wird mit

a) 2 Mol. Kresol, Resorcin, m-Amidophenol, m-Toluylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Naphthionsäure, γ-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$) oder ($\beta_1\beta_4$), α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$), β-Naphtolsulfosäure ($\beta_1\beta_3$), β-Naphtoldisulfosäure R, γ-Amidonaphtolsulfosäure (in saurer Lösung), Diphenylamin, Dimethylanilin, oder

b) mit 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$), β-Naphtoldisulfosäure R und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch), $\alpha_1\alpha_4$-Amido-

naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure; 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$) und 1 Mol. Phenol, Resorcin, Naphthionsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure (in saurer Lösung); 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Phenol, Resorcin, γ-Amidonaphtolsulfosäure (sauer combinirt); 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch oder sauer combinirt) und 1 Mol. Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtol, β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$), α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$), β-Naphtoldisulfosäure R, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H; 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H (alkalisch oder sauer combinirt) und 1 Mol. Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtol, β-Naphtylamin, β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$), α-Naphtolsulfosäure ($\alpha_1\alpha_2$), β-Naphtoldisulfosäure R.

Nr. 69265. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 20. December 1891.

Technisch werthvolle, Baumwolle direct färbende secundäre Disazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die aus den Diazoderivaten der sogenannten geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins bezw. deren Sulfosäuren durch Kuppelung mit α-Naphtylamin entstehenden Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und mit bestimmten Dioxynaphtalinsulfosäuren combinirt. Zu sehr wichtigen Producten gelangt man weiter, wenn man an Stelle des α-Naphtylamins die von Cleve aus Naphtalin-β-monosulfosäure durch Nitriren und Reduciren zuerst dargestellten α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren bezw. ein Gemisch derselben verwendet.

Unter den geschwefelten Condensationsproducten, bezw. deren Sulfosäuren sind dabei verstanden:

1. Dehydro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 191° (Ber. 22, 1064), welches nach den Patenten Nr. 35790 und Nr. 53933 gewonnen wird;

2. Dehydrothio-m-xylidin vom Schmelzpunkt 107° (Ber. 22, 583), welches bei der Einwirkung von Schwefel auf m-Xylidin entsteht;

3. die sogenannte Primulinbase (Ber. 22, 1067), welche beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel neben dem oben genannten Dehydrothio-p-toluidin entsteht und als Rohproduct oder nach dem im Patente Nr. 47102 beschriebenen Verfahren isolirt zur Verwendung gelangen kann;

4. Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, welche durch Sulfiren von Dehydrothio-p-toluidin erhalten wird (Ber. 22, 971);

5. Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure, erhalten aus obigem Dehydrothio-m-xylidin durch Sulfiren (Ber. 22, 585);

6. Primulin, unter welcher Bezeichnung man das Gemisch der Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase zusammenfasst.

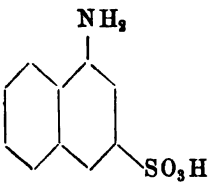
Von Dioxynaphtalinsulfosäuren sind als Componenten benutzt:

1. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S, erhalten aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien.

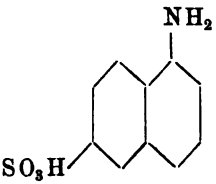
2. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S, welche beim Verschmelzen der aus α-Naphtoldisulfosäure S durch Weitersulfiren entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure entsteht.

3. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure, welche aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

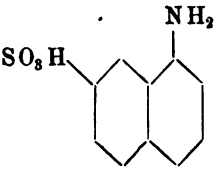
Bei Verwendung von α-Naphtylamin als mittlere Componente erhält man im Allgemeinen graugrüne, grüne bis grünschwarze Nüancen, während mittelst der drei Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren, welchen nach ihrem Entdecker die folgenden Formeln zukommen:



Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure γ (Ber. 21, 3271)



Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. 26, 447)



Cleve'sche α-Naphtylaminmonosulfosäure δ (Ber. 21, 3264)

vorwiegend grüne bis grünschwarze Töne erzielt werden.

Charakteristisch ist, dass die von der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure sich ableitenden Producte mehr oder weniger graustichig sind.

Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Farbstoffe ist an den folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel I.

Farbstoff aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure + α-Naphtylamin + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

34,2 kg des Natronsalzes der aus Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191°) dargestellten Sulfosäure werden in bekannter Weise mittelst einer wässerigen Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene schwer lösliche Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in eine schwach saure Lösung von 14,3 kg α-Naphtylamin eingetragen. Nach ca. 24 stündigem Stehen ist die Bildung des Amidoazoproductes beendigt. Hierauf wird die überschüssige Säure abgestumpft, eine Auf-

lösung von 7 kg Nitrit hinzugesetzt und unter Kühlung mittelst Eis Salzsäure langsam bis zur sauren Reaction hinzugefügt. Das schwer lösliche Diazoproduct wird nach längerem Stehen zweckmässig filtrirt, ausgewaschen und in die mit etwa 50 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Auflösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Nach längerem Stehenlassen wird zur Beendigung der Farbstoffbildung einige Zeit bei 60 bis 70° erhitzt, hierauf wird alkalisch gemacht und der schwer lösliche Farbstoff abfiltrirt.

Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Seifenbade ein sehr intensives grünstichiges Schwarz.

Beispiel II.

Farbstoff aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure + α-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Cleve) + $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S.

34,2 kg des Natronsalzes der aus Dehydrothiotoluidin (Schmelzpunkt 191°) entstehenden Sulfosäure werden mittelst einer wässerigen Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt und die so erhaltene schwer lösliche Diazoverbindung wird nach dem Abfiltriren in die mit 48 kg essigsaurem Natron versetzte wässerige Lösung von 24,3 kg des Natronsalzgemisches der drei Cleve'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren eingetragen.

Nach ca. eintägigem Stehen ist die Bildung des Zwischenproductes beendigt. Man neutralisirt mit Natron, fügt eine wässerige Lösung von 7 kg Nitrit hinzu und versetzt langsam mit Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction. Das entstandene Gemisch wird hierauf in eine Lösung von 26,2 kg $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Zur Beendigung der Farbstoffbildung wird nach längerem Stehen auf etwa 60 bis 70° erwärmt und nach dem Alkalischmachen der Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Abpressen und Trocknen isolirt.

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade rein grün.

Nach dem durch die angegebenen Beispiele erläuterten Verfahren werden in der Tabelle (S. 701) Farbstoffe mit den nebenstehenden durch ihre Klarheit und Echtheit ausgezeichneten Nüancen dargestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure in Endstellung aus den Diazoverbindungen von Dehydrothiotoluidin- bezw. Primulinderivaten, darin bestehend, dass man $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien), $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S

	Farbstoff aus		+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S	+ $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure
1.	Dehydrothio-p-toluidin	+ α-Naphtylamin	grün	graugrün	grün
2.	Dehydrothio-m-xylidin	+ α-Naphtylamin	graugrün	blaugrau	grau
3.	Primulinbase	+ α-Naphtylamin	grün	graugrün	grün
4.	Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	+ α-Naphtylamin	grünstichig schwarz	grauschwarz	braunschwarz
5.	Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure	+ α-Naphtylamin	grün	graugrün	graugrün
6.	Primulin	+ α-Naphtylamin	grünstichig schwarz	grünstichig schwarz	graubraun
7.	Dehydrothio-p-toluidin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	grünstichig grau	grau bis braunschwarz	grün
8.	Dehydrothio-m-xylidin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	grünstichig grau	graugrün	graugrün
9.	Primulinbase	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	grünstichig schwarz	grünstichig grau	graustichig grün
10.	Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	grün	grünstichig grau	grünlichgrau
11.	Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	grün	grünstichig grau	grün
12.	Primulin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ	grün	graugrün	graugrün
13.	Dehydrothio-p-toluidin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	grünstichig grau	graugraubraun	grün
14.	Dehydrothio-m-xylidin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	graustichig grün	grünstichig grau	graustichig grün
15.	Primulinbase	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	grünstichig schwarz	grünstichig schwarz	graustichig grün
16.	Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	grün	graugrün	grün
17.	Dehydro-m-xylidinsulfosäure	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	grün	graugrün	grün
18.	Primulin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β	grün	graugrün	graugrün
19.	Dehydrothio-p-toluidin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	grünstichig schwarz	grauschwarz	blaugrün
20.	Dehydrothio-m-xylidin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	grün	graustichig grün	graustichig grün
21.	Primulinbase	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	grün	grünstichig grün	graustichig grün
22.	Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	grün	graugrün	graugrün
23.	Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	grün	graugrün	grün
24.	Primulin	+ Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ	grün	graugrün	graugrün

(aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus der im Patent Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoproducte combinirt, welche bei der Einwirkung von

α-Naphtylamin,

Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure γ (Ber. **21**, 3271),

Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. **26**, 447),

Cleve's α-Naphtylaminmonosulfosäure δ (Ber. **21**, 3264),

bezw. einem Gemisch der drei letztgenannten Säuren auf die Diazoverbindungen der folgenden Componenten entstehen:

Dehydrothio-p-toluidin (Ber. 22, 1064),
Dehydrothio-m-xylidin (Ber. 22, 583),
Primulinbase (Ber. 22, 1067),
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, 971),
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. 22, 585) bezw.
Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase).

Nr. 69445. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 68529 vom 19. December 1891.

Vom 12. März 1892.

Im Hauptpatente Nr. 68529 ist ein neues Verfahren angegeben, um echte Färbungen auf der Faser zu erzeugen, welches darin besteht, dass man beizenfärbende, noch eine freie (diazotirbare) Amidogruppe enthaltende Amidoazofarbstoffe mit Beizen auf Stoffe druckt, den Stoff in üblicher Weise dämpft, malzt, seift etc. und dann nach einander mit angesäuerten Lösungen von Nitriten und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen oder Aminen behandelt.

Dieses Verfahren lässt sich nun auch auf die Färberei ausdehnen, indem man den betreffenden, beispielsweise mit Chromsalzen vorgebeizten Stoff mit einem beizenfärbenden Amidoazofarbstoff (welcher noch eine diazotirbare Amidogruppe enthält) ausfärbt und ihn alsdann in der im Hauptpatente beschriebenen Art und Weise weiter behandelt, d. h. erst in eine angesäuerte Nitritlösung und alsdann in das die Componente enthaltende Bad bringt. Es lassen sich so dieselben Muster auf Geweben erzeugen, wie sie nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten werden können. Zu dem Zwecke wird der zu bedruckende Stoff z. B. mit alkalischer oder essigsaurer Chromlösung geklotzt, zur Erzielung eines beliebigen Musters mit Citronensäure geätzt und mit dem betreffenden Amidoazofarbstoff ausgefärbt. Die geätzten Stellen bleiben weiss, die nicht geätzten nehmen die Farbe des Chromlacks an. Nach dem Auswaschen bringt man den Stoff zunächst in eine angesäuerte Natriumnitritlösung, um die Diazoverbindung des Chromlacks zu erzeugen, und dann nach dem Spülen mit Wasser in die essigsaure, neutrale oder schwach alkalische Lösung eines Amins oder Phenols.

Nach beendeter Kuppelung seift und trocknet man den Stoff.

Mit dem allgemeinen Namen Phenole und Amine bezeichnen wir hier wie auch im Hauptpatente sämmtliche aromatischen Körper,

welche im Kern eine Hydroxyl- oder eine Amidogruppe oder auch beide Gruppen enthalten. Als Beispiele mögen die folgenden dienen:

Beispiel I.

Erzeugung eines Bordeaux mit weissem Muster auf Baumwollgewebe.

Der Baumwollstoff wird mit Chrombeize, z. B. mit Chrombisulfit, geklotzt und das gewählte Muster mit Citronensäure herausgeätzt. Dann wird der Stoff mit einer neutralen oder schwach sauren Lösung des Farbstoffes p-Phenylendiamin-azo-metakresotinsäure ausgefärbt, gewaschen, kurze Zeit in ein mit Salzsäure angesäuertes Natriumnitritbad gebracht (etwa 5 bis 10 Minuten lang), herausgenommen, gewaschen und in einer Lösung von β-Naphtolnatrium gut umgezogen. Die braunrothe Farbe der Diazoverbindung geht dabei sofort in ein schönes Bordeaux über. Der Stoff wird nach beendeter Kuppelung aus dem Bade herausgenommen, gewaschen und geseift.

Beispiel II.

Erzeugung eines Schwarz.

Der zu behandelnde Stoff wird mit Chrombeize geklotzt und in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung mit dem Farbstoff m-Amidobenzoësäure-azo-naphtylaminsulfosäure (aus diazotirter m-Amidobenzoësäure und α-Naphtylamin-β-monosulfosäure, Cleve, Bulletin 26, 447) ausgefärbt. Nach dem Auswaschen, Diazotiren des Farbstoffes auf der Faser durch Behandeln mit einer angesäuerten Nitritlösung und wiederholtem Spülen wird der Stoff in eine kalte oder schwach angewärmte Lösung von salzsaurem Aethyl-β-naphtylamin gebracht. Die gelbbraune Färbung der Diazoverbindung geht hierbei in eine tiefschwarze über, welche absolut echt gegen Wäsche und Seife ist.

Bei Verwendung von 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure an Stelle des Aethyl-β-naphtylamins gelangt man zu einem schönen blaustichigen Schwarz. Es können in diesem Verfahren selbstverständlich sämmtliche Amidoazokörper verwendet werden, welche im Hauptpatente genannt sind und es werden dieselben Nüancen erzielt, wie sie nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten werden.

Patentanspruch: Abänderung des im Patente Nr. 68529 beschriebenen Verfahrens zur Erzeugung brauner, violetter, blauer und grüner bis schwarzer Disazofarbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man, anstatt die Amidoazofarbstoffe, deren Amidogruppe weiter diazotirbar ist, mit Beizen aufzudrucken, alsdann auf der Faser zu diazotiren und mit Phenolen oder Aminen zu vereinigen, hier die mit Chromsalzen vorgebeizten Stoffe, eventuell nach dem Aetzen mit den Amidoazofarbstoffen färbt und alsdann nach einander mit schwach sauren Nitritlösungen und alkalischen bezw. essigsauren Bädern von Phenolen oder Aminen behandelt.

Nr. 69541. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der m-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure aus m-Nitrobenzaldehyd.

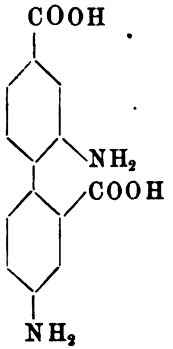
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

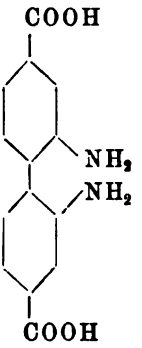
Vom 14. October 1892.

5 kg m-Nitrobenzaldehyd werden unter Erwärmen in 25 kg Natronlauge von 40° B., verdünnt mit 40 kg Wasser, gelöst. Diese Lösung wird so lange gekocht, bis eine abgekühlte Probe an Aether nichts mehr abgiebt. Dann werden annähernd 5 kg Zinkstaub zugesetzt, bis unter heftiger Reaction Entfärbung eingetreten ist. Jetzt wird die Flüssigkeit durch langsamen Zusatz von annähernd 36 kg roher Salzsäure sauer gemacht und filtrirt. Die Diphenyldicarbonsäure bleibt mit überschüssigem Zink gemischt, als sehr schwer lösliches salzsaures Salz auf dem Filter zurück und wird zunächst durch Waschen mit Wasser gereinigt. Vom Zink wird sie durch Lösen in Sodalösung getrennt.

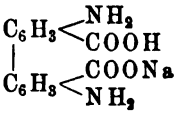
Aus dem Filtrat, welches die Diamidodiphensäure enthält, wird das gelöste Zink mittelst Soda entfernt. Aus der vom Zinkcarbonat durch Filtriren getrennten Lösung wird die Diamidodiphensäure nach Zusatz der nöthigen Menge von Natriumacetat durch Salzsäure gefällt.

Die bei der Darstellung der Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzaldehyd als Nebenproduct entstehende Diphenylindicarbonsäure, deren Constitutionsformel vermuthlich eine der beiden folgenden ist:





bildet ein in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliches Natronsalz von der Zusammensetzung:



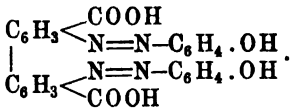
Aus der Lösung dieses Salzes wird durch Essigsäure die freie Diphenylindicarbonsäure in Gestalt eines gelb gefärbten, in allen Lösungsmitteln

unlöslichen Niederschlages abgeschieden. Die freie Säure löst sich in einer kochenden Lösung von Natriumacetat, aus der sie beim Erkalten in feinen Nädelchen wieder auskrystallisirt. Ihre Blei- und ihre Erdalkalisalze sind farblose, unlösliche Niederschläge. Beim Erhitzen verkohlt sie, ohne zu schmelzen.

Wird die Lösung ihres Natronsalzes mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so fällt ihr sehr schwer lösliches, salzsaures Salz aus.

Dasselbe wird durch die berechnete Menge Nitrit in eine ebenfalls sehr schwer lösliche Tetrazoverbindung verwandelt, welche intensiv gelb gefärbt ist und sehr beständig zu sein scheint.

Die Tetrazoverbindung liefert in bekannter Weise mit Phenolen, Aminen etc. Farbstoffe. Der Farbstoff z. B., welcher beim Zusammenbringen der Tetrazoverbindung mit Phenol entsteht, bildet ein in Wasser ziemlich schwer lösliches, orangeroth gefärbtes, gut krystallisirendes Natriumsalz, aus dessen Lösung durch Essigsäure die freie Farbsäure als orangeroth gefärbter Niederschlag gefällt wird. Derselbe hat die Zusammensetzung:



Durch die Elementaranalyse wurden in der freien Farbsäure 64,7 Proc. Kohlenstoff gefunden (berechnet: 64,73 Proc.).

Beide Säuren sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der m-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure aus m-Nitrobenzaldehyd, darin bestehend, dass m-Nitrobenzaldehyd mit Natronlauge und Zinkstaub gekocht und die entfärbte Lösung mit Salzsäure sauer gemacht wird.

Nr. 70031. Cl. 22. Verfahren zur Umwandlung der aus der $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 17. August 1891.

Aus den durch Combination von Diazoverbindungen mit der Diamidonaphtalin-α-disulfosäure erhaltenen Farbstoffen gelingt es, unter gewissen Bedingungen eine Amidogruppe abzuspalten und durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Bei dieser Umwandlung erhält man Farbstoffe, welche identisch sind mit den aus Diazoverbindungen und

der Amidonaphtoldisulfosäure H in alkalischer Lösung gebildeten Farbstoffen. Die Amidonaphtoldisulfosäure H, welche aus Diamidonaphtalin-α-disulfosäure durch Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht, ist identisch mit der Säure, die aus der Koch'schen Naphtylamintrisulfosäure in der Alkalischmelze gebildet wird.

Daher sind die Farbstoffe, welche nach dem vorliegenden Verfahren erhalten werden, identisch mit den Farbstoffen des Patentes Nr. 62368. Als geeignete Mittel zur Ueberführung kommen verdünnte Mineralsäuren und wässerige kaustische Alkalien zur Verwendung.

Beispiel: 46,5 kg des aus 1 Aeq. Diazobenzol und 1 Aeq. Diamidonaphtalin-α-disulfosäure erhaltenen braunen Farbstoffes werden in 1000 Liter Wasser gelöst und 100 kg Salzsäure (21° B.) hinzugegeben. Man erwärmt zunächst auf 60° C. Bei dieser Temperatur beginnt die violette Farbe der Flüssigkeit allmälig in Roth überzugehen. Zum Schluss erwärmt man kurze Zeit zum Kochen. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. In der Lösung findet sich 1 Aeq. Chlorammonium; oder

62 kg des aus 1 Aeq. β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner) und 1 Aeq. Diamidonaphtalin-α-disulfosäure erhaltenen Farbstoffes werden mit 300 Liter Wasser und 120 kg Natronhydrat so lange zum Kochen erhitzt, bis die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat. Durch Neutralisiren wird der Farbstoff abgeschieden.

In analoger Weise werden die Combinationen behandelt, welche aus Diazotoluol, Diazoxylol, Diazoazobenzol- und -toluolsulfosäuren, Diazobenzoësäure, Diazonaphtalin, Diazoazobenzol, Diazonaphtalinsulfosäure u. s. f. erhalten werden.

Die sämmtlichen Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade roth bis blauroth. Sie besitzen ein gutes Egalisirungsvermögen; sie zeigen die für alkalisch combinirte Amidonaphtolsulfosäurefarbstoffe charakteristische Eigenschaft der Diazotirbarkeit. Hieraus, sowie aus den Nüancen und den Reductionsproducten hat sich die Identität der Farbstoffe mit den entsprechenden Azoderivaten der Amidonaphtoldisulfosäure H ergeben.

Patentansprüche:

1. Das Verfahren zur Umwandlung der aus Diazokörpern und der $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Azoderivate der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) durch Erhitzen der ersteren mit verdünnten Mineralsäuren oder wässerigen kaustischen Alkalien.
2. Die Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die aus den Diazoderivaten von Anilin, Toluidin, Xylidin, Sulfanilsäure, Toluidinsulfosäure, α- und β-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, Amidoazobenzol, Amidoazo-

benzolsulfosäure, Amidobenzoësäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Patente Nr. 27346 und 41957), β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure dargestellten Azofarbstoffe mit verdünnten Mineralsäuren oder wässerigen kaustischen Alkalien erhitzt werden.

Nr. 70147. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von orangen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 2. Februar 1892.

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten über die Verwerthbarkeit der Toluylendiaminsulfosäure 1:2:4:6 zur Herstellung von Azofarbstoffen (s. die Patente Nr. 51662 und 65863) wurden noch zwei Farbstoffe dargestellt, welche technischen Werth besitzen.

Während in den oben genannten Patenten die Farbstoffe aus je 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure und 2 Mol. m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin bezw. aus nur 1 Mol. m-Phenylendiamin beschrieben sind, sind jetzt aus der 1:2:4:6-Toluylendiaminsulfosäure und 2 Mol. β-Naphtylamin bezw. 1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. m-Phenylendiamin die Farbstoffe:

$$C_6H_2CH_3SO_3Na(N{=}NC_{10}H_6NH_2)_2$$

und

$$C_6H_2CH_3SO_3Na{<}\begin{matrix}N{=}NC_{10}H_6NH_2\\ N{=}NC_6H_3(NH_2)_2\end{matrix}$$

dargestellt worden. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich in ihren färberischen Eigenschaften von denjenigen der Patente Nr. 51662 und 65863 dadurch, dass sie ungebeizte Baumwolle orange färben, während die Bismarckbraunsulfosäuren als solche überhaupt nicht zum Färben von ungebeizter Baumwolle geeignet sind und der Farbstoff des Patentes Nr. 65863 röthlichbraun färbt.

Beschreibung des Verfahrens zur Darstellung der Farbstoffe.

Die nach den Angaben des Patentes Nr. 65863 aus 10,1 kg Toluylendiaminsulfosäure dargestellte Lösung der Tetrazoverbindung lässt man zu einer eiskalten Auflösung von 18 kg salzsaurem β-Naphtylamin in 1000 Liter Wasser hinzulaufen; dabei vereinigt sich die Tetrazoverbindung mit 1 Mol. β-Naphtylamin unter Salzsäureaustritt zu einem sogenannten Zwischenproduct, welches sich als braunes Pulver abscheidet. Nach mehrstündigem Umrühren wird die Reactionsmasse mit einer concentrirten Lösung von 70 kg essigsaurem Natron versetzt, worauf sich die Bildung des Farbstoffes vollzieht. Zum Schluss erwärmt man die Masse unter Zugabe von 30 kg Soda zum Kochen,

scheidet den Farbstoff mit Kochsalz aus, filtrirt, presst und trocknet denselben. Er bildet ein rothes Pulver, welches sich in heissem Wasser mit gelbrother Farbe löst; auf Zusatz von Salzsäure entsteht in dieser Lösung ein braunrother Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blaugrauer Farbe. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade rothorange; die Färbungen besitzen eine sehr bedeutende Seifenechtheit.

Zur Darstellung des anderen Farbstoffes bereitet man sich zunächst das Zwischenproduct aus 10,1 kg Toluylendiaminsulfosäure und 9 kg β-Naphtylamin, wie oben angegeben wurde, und setzt zu demselben eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10,3 kg schwefelsaurem m-Phenylendiamin und 75 kg essigsaurem Natron.

Sobald die Bildung des Farbstoffes vor sich gegangen ist, bringt man die Reactionsmasse unter Zusatz von 33 kg Soda zum Kochen und scheidet den Farbstoff in der im ersten Beispiel beschriebenen Weise ab. Er bildet ein grünlich schwarzes, in Wasser mit bräunlich gelbrother Farbe lösliches Pulver; aus der wässerigen Lösung fällt Salzsäure rothbraune Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schmutzig rothgrauer Farbe. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade orange.

Die Farbstoffe eignen sich vorzugsweise zum directen Färben von Baumwolle.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von orangen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$) und β-Naphtylamin, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung der genannten Säure mit 1 Mol. β-Naphtylamin in mineralsaurer Lösung zu einem Zwischenproduct verbindet und das letztere nach Zugabe von essigsaurem Alkali entweder mit einem zweiten Molekül β-Naphtylamin oder mit m-Phenylendiamin kuppelt.

Nr. 70201. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von blauschwarzen Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 7. December 1890.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Azofarbstoffe besteht darin, dass Tetrazoditolylchlorid zunächst mit 1 Mol. der Amidooxy-α-naphtalindisulfosäure, welche durch Erhitzen der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure auf 150 bis 170° dargestellt werden kann und dann mit 1 Mol. α- oder β-Naphtylamin combinirt wird.

Beschreibung des Verfahrens.

11 Thle. Tolidin werden in 75 Thln. 12,5 procentiger Salzsäure und 500 Thln. Wasser gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird dann mit 7 Thln. Natriumnitrit versetzt und in eine Auflösung von 18 Thln. $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in 9 Thle. Natriumacetat eingegossen.

Diese Mischung trägt man dann in 700 Thle. einer $1^1/_2$ procentigen Natronlauge ein, wobei sich ein sogenanntes Zwischenproduct bildet, welches durch Zugeben einer Lösung von 7,5 Thln. α- oder β-Naphtylamin in 250 Thln. Wasser und 16 Raumtheilen einer 12,5 procentigen Salzsäure in die neuen Farbstoffe übergeführt wird. Die Abscheidung der Farbstoffe erfolgt in der bekannten Weise durch Aussalzen, Abfiltriren und Trocknen.

Dieselben Farbstoffe kann man auch auf die Weise darstellen, dass das in dem Patente Nr. 39096 beschriebene Zwischenproduct aus Tetrazoditolyl und α- oder β-Naphtylamin mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combinirt wird.

Das Natronsalz des auf die beschriebene Weise unter Anwendung von α-Naphtylamin dargestellten Farbstoffes bildet ein bronzefarbenes Pulver, welches in Wasser mit rothvioletter Farbe löslich ist; in dieser Lösung entsteht durch concentrirte Salzsäure ein blauvioletter Niederschlag; durch verdünnte Natronlauge wird die Lösung schmutzig violett. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe. Das Natronsalz des entsprechenden, unter Verwendung von β-Naphtylamin erhaltenen Farbstoffes bildet ein schwärzlichbraunes Pulver mit schwachem Metallglanz; in Wasser löst es sich mit rothvioletter Farbe; aus dieser Lösung fällt verdünnte Salzsäure einen rothvioletten Niederschlag; Natronlauge bewirkt keine Veränderung der Lösung. Der Farbstoff löst sich mit blauer Farbe in concentrirter Salzsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauschwarzen Disazofarbstoffen:

a) durch Combination von Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Amidooxy-α-naphtalindisulfosäure, welche durch Erhitzen der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure auf 150 bis 170° dargestellt werden kann, und 1 Mol. α- oder β-Naphtylamin,

b) durch Combination des nach dem Patente Nr. 39096 aus Tetrazoditolyl und α- oder β-Naphtylamin dargestellten Zwischenproductes mit 1 Mol. Amidooxy-α-naphtalindisulfosäure.

Nr. 70345. Cl. 22. Verfahren zur Umwandlung von Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 19. August 1891.

Die Amidonaphtoldisulfosäure H, welche durch Erhitzen der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Mineralsäuren oder durch Verschmelzen der im Patente Nr. 56058 beschriebenen α-Naphtylamintrisulfosäure mit Aetzalkalien erhalten wird, zeigt die im Patente Nr. 55648 beschriebene, für die Gruppe der Amidonaphtolsulfosäuren charakteristische Eigenschaft, sich in saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu combiniren, in welchen die Amidogruppe mit der Azogruppe in Relation getreten, die Hydroxylgruppe aber activ geblieben ist. Der Zusammenhang der Amidogruppe mit dem Kern scheint nun durch die innere Bindung stark gelockert zu sein; wenigstens gelingt es mit der grössten Leichtigkeit, dieselbe abzuspalten und durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Als geeignete Mittel haben sich erwiesen: die salpetrige Säure, welche unmittelbar verändernd wirkt, ohne Bildung einer beständigen Diazoverbindung, ferner: verdünnte Mineralsäuren und wässerige kaustische Alkalien.

Die bei dieser Reaction entstehenden Farbstoffe sind identisch mit den entsprechenden Azoderivaten der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkalien erhalten wird. Sie zeichnen sich durch lebhafte und sehr blaustichige Nüancen aus, sowie durch ein bemerkenswerthes Egalisirungsvermögen. Sie besitzen ferner die Eigenthümlichkeit, mit Metallbeizen unter Farbänderung Lacke zu bilden und liefern z. B. mit Chrombeizen gefärbt schwarze Töne.

Die in alkalischer Lösung aus der H-Säure entstehenden Azofarben liefern normale Diazoverbindungen und sind nicht in der Weise durch Säuren oder Alkalien veränderlich, wie die sauer gebildeten Farbstoffe.

Beispiel I.

57 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Aeq. p-Diazobenzolsulfosäure und 1 Aeq. Amidonaphtolsulfosäure H in schwach mineralsaurer, essigsaurer oder absolut neutraler Lösung entsteht, werden in 1200 Liter Wasser gelöst, 120 kg Salzsäure hinzugefügt und auf 90 bis 100° erwärmt. Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass eine Probe beim Vermischen mit starker Säure keinen Farbenumschlag mehr nach Blau zeigt. Dieser Punkt ist meistens nach vier bis fünf Stunden erreicht. Die Lösung enthält dann den dihydroxylirten Farbstoff und

1 Aeq. Chlorammonium. Der Farbstoff wird durch Kochsalz krystallinisch ausgefällt. Er färbt blauer und reiner als der amidirte Farbstoff und ist echt gegen Säuren und Alkalien.

Beispiel II.

62 kg des in saurer Lösung gebildeten Farbstoffes aus 1 Aeq. β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure (Brönner) und 1 Aeq. Amidonaphtoldisulfosäure H werden in 1200 Liter Wasser gelöst und 40 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit hinzugegeben. Es beginnt sofort eine lebhafte Stickstoffentwickelung. Nach Beendigung der Reaction, welche sich in der Kälte vollendet, aber durch Erwärmen beschleunigt werden kann, ist die trüb ziegelrothe Farbe der Lösung in eine rein blaurothe übergegangen. Der Farbstoff wird alsdann mit Kochsalz ausgefällt. Er färbt ein Blauroth von grosser Reinheit, das durch Alkalien nicht verändert wird.

Beispiel III.

73 kg des in saurer Lösung aus 1 Aeq. α-Diazonaphtalin-β-disulfosäure (Patent Nr. 27346) und 1 Aeq. Amidonaphtoldisulfosäure H gebildeten Farbstoffes werden mit 400 kg 30procentiger Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erwärmt. Die Reaction verläuft bei Temperaturen unter 80° C. langsam, rascher bei 110 bis 130°. Man neutralisirt mit Salzsäure und fällt den Farbstoff mit Salz aus. Er färbt blauroth.

In analoger Weise erhält man rothe bis blaurothe Farbstoffe aus den Combinationen der H-Säure mit folgenden Aminen: m-Amidobenzolsulfosäure, o- und p-Toluidinsulfosäure, Amidobenzoësäure, m- und p-Nitranilin, Nitro-o- und -p-toluidin, Amidoazobenzoldisulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure F, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957 und Patent Nr. 27346).

Patentansprüche:

1. Das Verfahren zur Ueberführung der aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H und Diazokörpern in saurer bezw. neutraler Lösung gebildeten Azofarbstoffe in die entsprechenden Derivate der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch Behandeln derselben mit salpetriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, oder Erwärmen ihrer Lösungen bei Gegenwart von Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien.
2. Die Ausführungsformen des durch den Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die aus den Diazoverbindungen von m- und p-Amidobenzolsulfosäure, o- und p-Toluidinsulfosäure, m- und p-Nitranilin, Nitro-o- und -p-toluidin, Amidoazobenzoldisulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1\beta_3$ und $\beta_1\beta_4$), β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäuren der Patente Nr. 27346 und Nr. 41957 mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-

$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H in saurer bezw. neutraler Lösung gebildeten Farbstoffe mit salpetriger Säure, Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien in der angegebenen Weise behandelt werden.

Nr. 70393. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dis- und Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 65651 vom 28. Februar 1891.

Vom 25. Juli 1891.

Das in der Patentschrift Nr. 65651 beschriebene Verfahren, wonach durch auf einander folgende Vereinigung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazokörpern mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H schwarze bis grünblaue Farbstoffe erhalten werden, ist auf eine weitere Anzahl von Diazoverbindungen ausgedehnt worden.

Die Reactionen werden auch in diesen Fällen nach der früher angegebenen Methode ausgeführt.

Beispiel: 9,3 kg Anilin werden diazotirt und die überschüssige freie Salzsäure mit Acetat oder Soda abgestumpft. Man trägt dann die neutrale Lösung von 32 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H langsam ein. Die Farbstoffbildung vollendet sich nach einigen Stunden. Zu der braunrothen Lösung giebt man einen Ueberschuss von Soda, wobei die Farbe in Blauroth umschlägt, und lässt dann eine Lösung der Diazoverbindung von 9,3 kg Anilin in die alkalisch gehaltene Lösung einfliessen. Aus der dunkelblau gefärbten Flüssigkeit wird der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt.

In analoger Weise erhält man die folgenden Combinationen:

Erste Diazoverbindung von	Zweite Diazoverbindung von	färbt Wolle
Anilin	Anilin	blauschwarz
	Sulfanilsäure	„
	o-Toluidin	„
	o-Toluidinsulfosäure	„
	Xylidin	„
	α-Naphtylamin	grünschwarz
	Naphthionsäure	„
	β-Naphtylamin	blauschwarz
	β-Naphtylamin-β-sulfosäure	„
	Amidoazobenzol	tiefschwarz

Sulfanilsäure giebt mit denselben Diazokörpern leichter lösliche Farbstoffe von ähnlicher Nüance.

Erste Diazoverbindung von	Zweite Diazoverbindung von	färbt Wolle
β-Naphtylamin	Anilin	tiefschwarz (grünlich)
	Sulfanilsäure	" "
	o-Toluidin	" "
	o-Toluidinsulfosäure	" "
	Xylidin	" "
	α-Naphtylamin	tiefschwarz
	Naphthionsäure	"
	β-Naphtylamin	"
	β-Naphtylamin-β-sulfosäure	"
	Amidoazobenzol	schwarzgrün

β-Naphtylamin-β-sulfosäure giebt mit denselben Diazokörpern etwas leichter lösliche Farbstoffe von gleicher Nüance.

Erste Diazoverbindung von	Zweite Diazoverbindung von	färbt Wolle
m-Nitro-o-toluidin	Anilin	dunkelblau
ebenso:	Sulfanilsäure	"
m-Nitro-p-toluidin	o-Toluidin	"
	o-Toluidinsulfosäure	"
	Xylidin	"
	α-Naphtylamin	blaugrün
	Naphthionsäure	"
	β-Naphtylamin	dunkelblau
	β-Naphtylamin-β-sulfosäure	"
	Amidoazobenzol	grünschwarz
p-Nitro-o-toluidin	Anilin	schwarz (grünlich)
ebenso:	Sulfanilsäure	" "
o-Nitro-p-toluidin	o-Toluidin	" "
	o-Toluidinsulfosäure	" "
	Xylidin	" "
	α-Naphtylamin	dunkelgrün
	Naphthionsäure	"
	β-Naphtylamin	grünschwarz
	β-Naphtylamin-β-sulfosäure	"
	Amidoazobenzol	schwarzgrün
Nitranilin	Amidonaphtalinazobenzolsulfosäure (aus Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtylamin)	graugrün
	Amidoazonaphtalindisulfosäure (aus α- oder β-Naphtylamindisulfosäure und α-Naphtylamin)	graugrün

Patentanspruch: Neuerung in dem durch Patent Nr. 65651 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einführen

von zwei Azogruppen in das Molekül der Amidonaphtoldisulfosäure H, darin bestehend, dass statt der Diazoderivate der früher benutzten Basen hier diejenigen folgender Basen verwendet werden:

a) für die erste Combination (in saurer Lösung): Anilin, Sulfanilsäure, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, m-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin, o-Nitro-p-toluidin,
und für die zweite Combination (in alkalischer Lösung): Anilin, Sulfanilsäure, o-Toluidin, o-Toluidin-p-sulfosäure, m-Xylidin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, Amidoazobenzol;

b) für die erste Combination (in saurer Lösung): p-Nitranilin,
und für die zweite Combination (in alkalischer Lösung): die Einwirkungsproducte von Sulfanilsäure oder β-Naphtylamin-γ-disulfosäure auf α-Naphtylamin.

Nr. 70612. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung violettschwarzer Disazofarbstoffe aus der in dem Patent Nr. 65236 beschriebenen α-p-Amidophenoldisulfosäure.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Vom 17. October 1891.

5,7 kg einer Paste von saurem α-p-amidophenoldisulfosaurem Natron, entsprechend 2,69 kg wasserfreier Säure, werden in 25 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 1,2 kg concentrirter Salzsäure und 700 g Natriumnitrit, gelöst in Wasser, diazotirt. Nach kurzem Stehen lässt man die Diazolösung in eine Lösung von 1,79 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 100 Liter Wasser einfliessen. Die Bildung des Amidoazokörpers wird durch Aufwärmen der Mischung auf 80° C. vollendet. Nach dem Erkalten wird unter Kühlung mit Eis das in stahlblauen Nädelchen abgeschiedene Zwischenproduct durch Zusatz von weiteren 700 g Natriumnitrit in die in Wasser leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt, worauf man dieselbe in eine alkalische Lösung von 1,4 kg β-Naphtol einfliessen lässt. Der Farbstoff scheidet sich sofort in schwarzen Flocken ab, und wird nach dem Aufkochen der breiigen Flüssigkeit abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er löst sich in Wasser mit blauschwarzer Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade violettschwarz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Wolle dunkelviolett bis schwarz färbenden Farbstoffen durch

a) Combination der Diazoverbindung des sauren Natronsalzes der α-p-Amidophenoldisulfosäure des Patentes Nr. 65236 mit α-Naphtylamin,

b) Ueberführung der entstandenen Amidoazoverbindung in ihr Diazoderivat, und

c) Einwirkung des letzteren auf β-Naphtol, β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer) und β-Naphtylamin.

Nr. 70659. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung alkaliechter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 25. Mai 1892.

Nach den Angaben der Patentschriften Nr. 54116, Nr. 57021 und Nr. 64017 entstehen werthvolle Azofarbstoffe, wenn Diazoverbindungen mit den Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins combinirt werden.

Zu analogen, gleichfalls technisch wichtigen Producten gelangt man, wenn man die aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin durch Kuppeln mit Diazoverbindung entstehenden Farbstoffe mit sulfirenden Mitteln behandelt.

Die als Ausgangsproducte in diesem Verfahren benutzten Azofarbstoffe werden in üblicher Weise durch Kuppeln der betr. Diazoverbindungen mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin (Ann. 247, 356) erhalten, wie auch in den Patentschriften Nr. 51559 und Nr. 51958 beschrieben.

Die Sulfurirung selbst geschieht nach den üblichen Methoden unter Verwendung von monohydratischer, rauchender Schwefelsäure etc.

Die auf diese Weise durch Weitersulfiren dargestellten Producte sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht mit denjenigen identisch, welche aus der gleichen Diazoverbindung durch Kuppelung mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure gewonnen werden. Die so erhaltenen neuen Producte besitzen hinsichtlich der Nüancen und der technischen Verwendung mindestens den gleichen Werth, wie die in den Patentschriften Nr. 54116, Nr. 57021 und Nr. 64017 beschriebenen Farbstoffe.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Farbstoff, erhalten durch Weitersulfiren des aus diazotirtem Anilin und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin entstehenden Zwischenproductes.

Die aus 13 kg salzsaurem Anilin mittelst 7 kg Nitrit in salzsaurer Lösung erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man unter Umrühren in ein aus ca. 30 kg essigsaurem Natron und 16 kg $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin hergestelltes, mit viel Wasser unter Zusatz von Essigsäure angerührtes Gemisch einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen ist die Kuppelung beendet. Der vollständig abgeschiedene Farbstoff wird ab-

filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Das so dargestellte trockene Product wird in fein gesiebtem Zustande in die etwa fünf- bis zehnfache Gewichtsmenge monohydratische Schwefelsäure eingetragen und bei 40 bis 50° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich leicht in Wasser mit fuchsinrother Farbe löst, die auf Zusatz von Alkali nicht mehr in Gelb umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man das Sulfirungsgemisch nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt den eventuell nicht sulfirten Farbstoff ab und isolirt den sulfirten Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Derselbe färbt gewöhnliche Wolle im sauren Bade fuchsinroth, chromgebeizte Wolle violettschwarz.

Bemerkenswerth ist hierbei, dass nach vorstehendem Beispiel bei kurzem Erhitzen zunächst ein Sulfoproduct entsteht, welches auf Zusatz von Alkalien seine Nüance in Gelb verändert. Erst beim längeren Erhitzen dieses Farbstoffes mit monohydratischer Säure etc. bildet sich der alkalibeständige Farbstoff. Erhitzt man zu lange, so verschwindet die Alkalibeständigkeit wieder und es entsteht ein Product, das durch Alkalien blau gefärbt wird.

In analoger Weise werden die übrigen Farbstoffe gewonnen, deren Prüfung bislang zu dem Resultate führte, dass namentlich die folgenden Repräsentanten technisch äusserst wichtig sind, nämlich die aus den Diazoverbindungen der m- und p-Amidobenzolsulfosäure nach dem im vorstehenden Beispiele angegebenen Verfahren gewonnenen Producte, von denen ersteres mehr gelblich fuchsinrothe, letzteres mehr bläulich fuchsinrothe Nüancen auf gewöhnlicher Wolle erzeugt. Chromgebeizte Wolle wird von den drei Farbstoffen violettschwarz angefärbt.

Auch bei der Darstellung der beiden letztgenannten Farbstoffe entstehen zunächst Sulfosäuren, welche nicht alkalibeständig sind; nach längerem Erwärmen bilden sich die alkalibeständigen Producte, welche bei weiterem Erhitzen wieder alkaliunbeständig werden, so dass sich allgemein das Ende des Sulfirungsprocesses aus den Nüanceveränderungen, welche durch Alkalien hervorgerufen werden, leicht erkennen lässt.

Diese neuen Farbstoffe, welche hinsichtlich ihrer Nüancen nur geringe Unterschiede zeigen, sind durch ihr Egalisirungsvermögen und besonders durch ihre Alkaliechtheit den Producten der Patente Nr. 54116, Nr. 57021 und Nr. 64017 noch überlegen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung alkaliechter Azofarbstoffe für Wolle aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin, darin bestehend, dass man diejenigen Producte, welche durch Kuppeln der Diazoverbindungen von Anilin, m- und p-Amidobenzolsulfosäure mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin entstehen, mit sulfirenden Mitteln behandelt, bis völlige Alkaliechtheit der Sulfoproducte erreicht ist.

Nr. 70678. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung basischer, säureechter Azofarbstoffe aus Diazobenzyldialkylaminen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 18. November 1892.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung neuer Farbstoffe der Azoreihe, die durch die Anwesenheit einer basischen Gruppe befähigt sind, Baumwolle mit Hülfe von Tanninbeizen zu färben, ohne jedoch die Säureempfindlichkeit der bisher bekannten analogen Körper zu zeigen. Nur bei solchen basischen Azofarben, welche die basische Gruppe, z. B. die Dimethylamidogruppe, in dem gleichen aromatischen Kern enthalten, mit dem auch die Azogruppe verbunden ist, beobachtet man eine Differenz in der Färbung der Base und der Salze (z. B. beim Amidoazobenzol, dem Methylorange). Ist jedoch die Dimethylamidogruppe in eine Seitenkette gebracht, so hat sie keinen Einfluss mehr auf die Nüance. Wird z. B. das p-Amidobenzyldimethylamin,

$$(CH_3)_2N—CH_2—C_6H_4—NH_2,$$

diazotirt und mit β-Naphtol verbunden, so entsteht ein Farbstoff von der Nüance des analogen Azoderivates aus p-Toluidin; er bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat, das genau die gleiche Orangefarbe besitzt, wie die freie Base.

Diese Beobachtung eröffnet gleichzeitig einen neuen Weg, Azofarben ohne Aenderung ihrer Eigenschaften wasserlöslich zu machen. Im Folgenden ist zunächst die einfachste Anwendung der Erfindung beschrieben.

Die verschiedenen isomeren Modificationen des Amidobenzyldialkylamins dienen als Ausgangsmaterial. Sie sind leicht zugänglich. Wird p-Nitrobenzylchlorid mit Dimethylamin zusammengebracht, so tritt sehr rasch eine Reaction ein, deren Ende man daran erkennt, dass das Product ohne Rückstand in verdünnter Säure löslich ist. Das p-Nitrobenzyldimethylamin ist ausgezeichnet durch die Krystallisationsfähigkeit seiner Salze, speciell des Chlorhydrats. Die Reduction geschieht mit den bekannten Mitteln. Zur Farbstoffdarstellung kann man die Lösungen des p-Amidobenzyldimethylamins unmittelbar benutzen. Statt der reinen p-Verbindung kann man auch von dem Gemenge der verschiedenen Isomeren ausgehen, das man beim Nitriren des Benzylchlorids erhält. (Kumpf, Ann. S. 224; Nölting, Ber. 17, 385.) Oder man condensirt zuerst Benzylchlorid und Dimethylamin (V. Meyer, Ber. 10, 310), löst das Dimethylbenzylamin in 3 Thln. Schwefelsäure und lässt in der Kälte 1 Aeq. Salpetersäure (mit Schwefelsäure gemischt) einfliessen. Die Nitrirung erfolgt nahezu quantitativ. Es entstehen hierbei die verschiedenen Isomeren neben einander, jedoch vorwiegend die p-Verbindung.

Die Farbstoffbildung wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel I.

15 kg p-Amidobenzyldimethylamin werden mit 40 kg Salzsäure gelöst und in der Kälte 7 kg Nitrit eingetragen. Die leicht lösliche Diazoverbindung lässt man in eine verdünnte Lösung von 14,5 kg β-Naphtol, in 4 kg Natronhydrat und 40 kg Soda einlaufen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff vollständig in orangefarbenen Flocken aus, die sich in eine glänzende theerige Masse vereinigen. Man isolirt den Farbstoff, löst denselben in 12 kg Salzsäure und 200 Liter Wasser auf und fällt das Chlorhydrat aus der Lösung mit Kochsalz aus. Es wird als theerige Masse von grünem Reflex erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich mit Orangefarbe und färbt ebenso tannirte Baumwolle. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht.

Beispiel II.

17 kg p-Amidobenzyldiäthylamin werden in 40 kg Salzsäure gelöst und zu der erkalteten, mit wenig Eis versetzten Lösung eine concentrirte Lösung von 7 kg Nitrit hinzugegeben. Die Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 17 kg Diphenylamin in 100 Liter Alkohol einfliessen. Nach 12 Stunden wird mit verdünnter Natronlauge vorsichtig neutralisirt und der Alkohol abdestillirt. Die unlösliche, gelb gefärbte freie Farbstoffbase bleibt zurück. Sie wird mit 12 kg Salzsäure gelöst und die wässerige Lösung mit Kochsalz gefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt tanningebeizte Faser gelb, in der Nüance des Phosphins, ist jedoch bedeutend intensiver und alkalibeständiger als dieses.

In ganz analoger Weise werden die Combinationen mit anderen Phenolen und Aminen erhalten. Besonders werthvoll sind die folgenden:

Farbstoff aus p-Diazobenzyl-dialkylamin und	färbt tannirte Baumwolle
Phenol	gelb,
Resorcin	gelb,
Diphenylamin	gelb (bräunlich),
m-Oxydiphenylamin	orange,
m-Aethoxydiphenylamin	braunorange,
Diphenyl-m-phenylendiamin	braun,
Ditolyl-m-phenylendiamin	braun,
α-Naphtylamin	bordeaux,
Monoäthyl-α-naphtylamin	bordeaux,
Phenyl-α-naphtylamin	braunbordeaux,
β-Naphtylamin	orange,
Monoäthyl-β-naphtylamin	roth,
Phenyl-β-naphtylamin	roth,
α-Naphtol	orange (bräunlich),

Farbstoff aus p-Diazobenzyl-dialkylamin und	färbt tannirte Baumwolle
β-Naphtol	orange,
Dioxynaphtalin $\beta_1\beta_4$	orange,
Dioxynaphtalin $\alpha_1\alpha_3$	braunroth,
Dioxynaphtalin $\alpha_1\beta_4$	roth,
Dioxynaphtalin $\beta_1\beta_2$	dunkelbraun.

Die entsprechenden aus Diazobenzyldialkylamin abgeleiteten Azocombinationen zeigen die gleichen Färbeeigenschaften und Nüancen.

Die Chlorhydrate und Sulfate der sämmtlichen Farbstoffe sind leicht löslich in Wasser. Die freien Farbstoffbasen sind löslich. Mit Stearinsäure und Harzsäuren bilden dieselben schwer lösliche, schön gefärbte Salze, die als sogenannte Fettfarben vortheilhaft verwendet werden können.

Patentansprüche:

1. Das Verfahren der Herstellung basischer, säureechter Monoazofarbstoffe, welche die salzbildende Gruppe in einer Seitenkette enthalten, darin bestehend, dass Diazobenzyldialkylamine mit Phenolen oder Aminen verbunden werden.
2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass p- oder o-Diazobenzyldialkylamin verbunden wird mit Phenol, Resorcin, Diphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Aethoxydiphenylamin, Diphenyl-m-phenylendiamin, Ditolyl-m-phenylendiamin, α- oder β-Naphtylamin; Monoäthyl-α- oder -β-naphtylamin, Phenyl-α- oder -β-naphtylamin, α- oder β-Naphtol, den Dioxynaphtalinen $\beta_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_3$, $\alpha_1\beta_4$, $\beta_1\beta_2$.

Nr. 70788. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure IV.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 9. Juni 1892.

Wenn man die durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure mit Alkalien darstellbare Amidophenolsulfosäure III. mit Schwefelsäure von 66° B. fünf Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, so geht sie zum grössten Theil in die mit ihr isomere Amidophenolsulfosäure IV. über. Dieselbe wird durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser als schwer löslicher, weisser Niederschlag gewonnen; durch Auflösen in Soda und Ausfällen aus dieser Lösung mit Säuren wird sie gereinigt.

Die Verschiedenheit der neuen Säure von der Amidophenolsulfosäure III. ergiebt sich aus der folgenden kleinen Tabelle:

	Amidophenolsulfosäure III	Amidophenolsulfosäure IV
Aussehen der freien Säure:	Farblose, derbe prismatische Krystalle oder lange Nadeln	Farblose, glänzende, scharf begrenzte, kleine Tafeln oder Nadeln
Löslichkeit in Wasser:	Mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem	Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser
Färbung mit Eisenchlorid:	Schwach röthlich	Intensiv weinroth
Eigenschaften des Natronsalzes:	Grosse farblose Tafeln, mit 3 Mol. Krystallwasser; leicht löslich in Wasser	Farblose Nadeln oder dünne, lange Prismen mit 1 Mol. Wasser; sehr leicht löslich in Wasser
Eigenschaften des Barytsalzes:	Derbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser	Hellbräunliche, zu Krusten vereinigte Krystalle mit 3 Mol. Wasser

Die Amidophenolsulfosäure IV. kann auch durch Sulfurirung des m-Amidophenols gewonnen werden, indem man z. B. 1 Thl. der Base mit 3 Thln. Schwefelsäure von 66° B. einige Stunden im Wasserbade erhitzt; die Abscheidung der Sulfosäure aus der Reactionsmasse erfolgt nach bekannten Methoden.

Die neue Säure findet Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen.

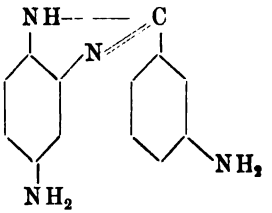
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der sogenannten Amidophenolsulfosäure IV. durch Erhitzen von Amidophenolsulfosäure III. oder von m-Amidophenol mit Schwefelsäure von 66° B. im Wasserbade.

Nr. 70862. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung des p-Diamidophenylbenzimidazols.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 31. Juli 1892.

Die erste Diamidobase vom Typus eines Phenylbenzimidazols ist das in der Patentschrift Nr. 68237 beschriebene Diamidophenylbenzimidazol von der Constitution:

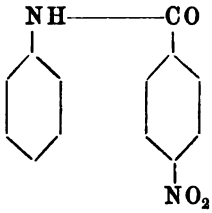


Man erhält aus diesem schöne direct und ausgiebig ziehende Baumwollfarbstoffe, die sich besonders durch grosse Seifenechtheit auszeichnen.

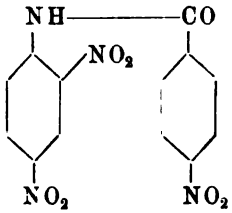
Farbstoffe von noch blauerer Nüance erhält man, wenn man anstatt des oben erwähnten Diamidophenylbenzimidazols dasjenige Isomere als Ausgangsbase verwendet, in dem beide freien Amidogruppen in Parastellung zur Condensationsbindung der beiden Benzolkerne stehen. Diese Base erhält man, indem man p-Benznitranilid nitrirt, die so entstandene Trinitroverbindung reducirt und das entstehende Triamidoderivat condensirt.

Man verfährt folgendermaassen:

500 kg Anilin werden mit 835 kg p-Nitrobenzoësäure innig gemischt und im Schmelzkessel ca. acht Stunden lang auf 220 bis 230° C. erhitzt, wobei man Sorge tragen muss, dass das abgespaltene Wasser abdestillirt. Die noch heisse Masse lässt man ausfliessen und erkalten, zerkleinert sie und wäscht nach einander mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Sodalösung. Man erhält so in guter Ausbeute das bekannte p-Nitrobenzanilid oder p-Benznitranilid:



Dieses trägt man bei 15 bis 20° C. in die fünffache Menge Monohydrat ein, kühlt auf + 5 bis + 10° C. ab und nitrirt bei dieser Temperatur mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (3/4 Gewichtstheile des p-Benznitranilids) und Monohydrat (1,5 Gewichtstheile). Die Nitrirmasse wird unter starkem Rühren langsam auf Eis gegossen und mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält das p-Trinitrobenzanilid von der Constitution:

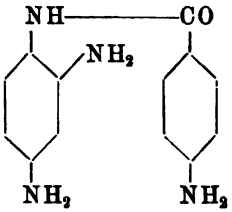


Dasselbe unterscheidet sich schon äusserlich von dem m-Derivat in der Farbe und stellt ein braungraues Pulver dar. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig und Essigäther.

Reducirt man dieses p-Trinitrobenzanilid, so erhält man das p-Triamidobenzanilid. Man verfährt am besten so: 100 kg fein ge-

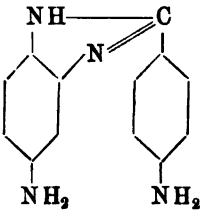
mahlenes Trinitrobenzanilid mischt man mit 30 kg Salzsäure (ca. 30 proc.) und 100 kg Wasser und trägt dieses Gemisch unter gutem Rühren bei 90 bis 95° C. allmälig in einen Kessel ein, der mit 200 kg Eisenspänen und 100 kg Wasser beschickt ist. Nachdem die Reaction beendet ist, macht man mit Ammoniak alkalisch, kocht mit 500 g Wasser aus und lässt die filtrirte Mutterlauge erkalten, wobei das p-Triamidobenzanilid in schönen Krystallen auskrystallisirt, die man durch Schleudern von der Mutterlauge trennt.

Das Triamin hat die Zusammensetzung:



Es löst sich in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten wieder auskrystallisirt; es lässt sich auf diese Weise umkrystallisiren und reinigen. In heissem Alkohol und Aceton ist es löslich, in den meisten übrigen Lösungsmitteln nicht; seine Salze dagegen sind schon in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Erhitzt man das p-Triamidobenzanilid im Vacuum auf 250° C., so giebt es ein Molekül Wasser ab und condensirt sich zum p-Diamidophenylbenzimidazol von der Constitution:



Die neue Anhydrobase hat mit dem Diamidophenylbenzimidazol, welches in der Patentschrift Nr. 68237 beschrieben ist, in ihrem Verhalten sehr viel Aehnlichkeit. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Aceton. Ihr Schmelzpunkt liegt über 250° C. Ihre Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich. Mit Mineralsäuren und Natriumnitrit erhält man eine leicht lösliche Tetrazoverbindung, die sich leicht und sofort mit Phenolen, Naphtolen, mit Phenol- und Naphtolsulfo- und -carbonsäuren, mit Amidosäuren u. s. w. combinirt. Sie unterscheidet sich jedoch von der Isomeren des Patentes Nr. 68237 schon äusserlich; während die m-p-Verbindung ein hellgraues Pulver ist, stellt das p-Diamidophenylbenzimidazol ein rothbraunes, krystallinisches Pulver dar. Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim Behandeln des Krystallpulvers beim Uebergiessen mit warmem Wasser:

die vorliegende neue Base wird vollständig harzig, die m-p-Verbindung erleidet keinerlei Veränderung. Der Hauptunterschied, der durch die Constitution bedingt ist, zeigt sich in den aus dem p-Diamin dargestellten Azofarbstoffen. Diese sind von lebhafterer und bedeutend blauerer Nüance als die Farbstoffe aus dem Diamidophenylbenzimidazol des Patentes Nr. 68237.

Der Farbstoff mit Naphthionsäure erreicht beispielsweise in der Nüance vollständig das Congo, übertrifft dies aber durch grössere Seifenechtheit und geringere Säureempfindlichkeit.

Die Base soll zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Diamidophenylbenzimidazol, darin bestehend, dass man das p-Benznitranilid nitrirt, die so entstandene Trinitroverbindung reducirt und das entstehende Triamidoderivat condensirt.

Nr. 70885. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Amidoazofarbstoffen für Wolle aus p-Phenylendiamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 10. März 1892.

Von den Diaminen der Benzolreihe wurde bisher technisch nur das p-Phenylendiamin zur Herstellung von violetten oder blauen Azofarbstoffen verwendet, und die zur Verwendung gelangten Farbstoffe, welche sich davon ableiteten, waren durchweg nach dem Typus eines Disazofarbstoffes aufgebaut. Sie erlangten, nur als substantive Farbstoffe, für die Baumwollfärberei einige Bedeutung.

Ihre mangelhaften Eigenschaften, besonders ihre übergrosse Unbeständigkeit gegenüber dem Tageslicht, schlossen sie jedoch von vornherein von der Anwendung in der Wollenfärberei vollständig aus (s. Nietzki, Ber. 17, 344, 1352; P. Gries, ibid. S. 608; Friedlaender, Fortschritte der Theerfarbenindustrie, 1877 bis 1887, S. 523, und Patente Nr. 42011 und Nr. 42814).

Die vom unsymmetrisch alkylirten p-Phenylendiamin derivirenden Farbstoffe sind mit Ausnahme derjenigen, welche vom monophenylirten p-Phenylendiamin sich herleiten (Patent Nr. 58688), technisch werthlos, da sie am Licht binnen kürzester Zeit verblassen.

Azofarbstoffe, welche sich vom p-Phenylendiamin, seinen Homologen und Isomeren ableiten und nach dem Typus eines Amidoazofarbstoffes:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\N_2-x\end{matrix}$$

(wobei x eine Azofarbstoffcomponente bedeutet), aufgebaut sind und eine freie Amidogruppe enthalten, waren bisher ihrer noch unschein-

baren Eigenschaften wegen ganz unbeachtet geblieben und wurden deshalb überhaupt nicht angestrebt.

Die einzigen bekannt gewordenen Körper dieser Classe wurden vor Jahren von Nietzki (Ber. 17, 344) und Meldola (Ber. 18, 627) erhalten und stellen werthlose, rothe oder braune Farben dar. Demnach erschien die Möglichkeit einer Verwendung der Farbstoffe, welche sich vom p-Phenylendiamin ableiten, in der Wollenfärberei für ausgeschlossen.

Im Gegensatze zu diesen Thatsachen hat sich gezeigt, dass einzelne bisher noch nicht dargestellte Glieder dieser bis jetzt unbeachtet gebliebenen Reihe werthvolle Farbstoffe sind, da sie in saurem Bade auf Wolle mit violetter bis blauer Nüance aufziehen und dabei im Gegensatz zu allen anderen sich vom p-Phenylendiamin ableitenden violetten und blauen Azofarbstoffen eine so grosse Lichtechtheit besitzen, dass sie erfolgreich mit allen bekannten Rosanilinvioletts und Rosanilinblaus concurriren können.

Sie sind den letztgenannten Farbstoffen ausserdem noch dadurch weit überlegen, dass sie, selbst in den dunkelsten Schattirungen aufgefärbt, nicht abrussen und auch im angesäuerten Färbebade klar gelöst bleiben, während die meisten der in Betracht gezogenen Rosanilinderivate unter diesen Umständen die Farbsäuren harzig abscheiden und daher vielfach zur Fleckenbildung auf den zu färbenden Stoffen Anlass geben.

Die neuen Farbstoffe erreichen dieselben in der Klarheit des Tones annähernd, färben so gleichmässig auf wie die Rosanilinvioletts, viel gleichmässiger als die Rosanilinblaus und die hervorragenden derselben übertreffen die eben genannten Vergleichsfarbstoffe auch in der Seifen- und Waschechtheit.

Auf Baumwolle ziehen sie so gut wie gar nicht, sie sind daher keine substantiven Farbstoffe.

Solche Farbstoffe mit den oben geschilderten werthvollen Eigenschaften, namentlich von rein violetter oder blauer Nüance, liefern nicht alle, sondern nur einzelne wenige der üblichen Farbstoffcomponenten, namentlich die Dioxynaphtalin- und Amidonaphtol-mono- und -polysulfosäuren. Die meisten anderen Azofarbstoffcomponenten, insbesondere z. B. die Naphtolsulfosäuren und Phenole, liefern in der Regel rothe bis bordeauxfarbige oder gelb- bis rothbraune werthlose Nüancen.

Die Herstellung dieser Farbstoffe gelingt am besten, wenn man in den entsprechenden Nitrofarbstoffen die Nitrogruppe unter Anwendung von alkalischen Reductionsmitteln, z. B. Schwefelalkalien, Polysulfuren, Schwefelwasserstoff, in ammoniakalischer Lösung weniger gut mit Zinnoxydul, Zinkstaub, Traubenzucker reducirt. Z. B. liefert der Farbstoff aus p-Nitrodiazobenzol und einer Dioxynaphtalindisulfosäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N_2—C_{10}H_3\end{matrix}\begin{matrix}OH\\OH\\SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix}$$

den neuen Farbstoff von der Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\N_2—C_{10}H_3\end{matrix}\begin{matrix}OH\\OH\\SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix}.$$

Mit sauren Reactionsmitteln ist keine glatte Reaction zu erzielen. Die gleichen Farbstoffe erhält man, wenn man die entsprechenden Acetyldiaminfarbstoffe durch Kochen mit mässig starker Alkalilauge oder mit verdünnten Säuren verseift. Z. B. liefert der Farbstoff aus p-Diazoacetanilin und einer Dioxynaphtalindisulfosäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH—CO—CH_3\\N_2——————C_{10}H_5\end{matrix}\begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3Na)_2\end{matrix}$$

denselben wie oben beschrieben erhaltenen Farbstoff. Dieselben Farbstoffe erhält man auch, allerdings mit sehr schlechter Ausbeute und in sehr unreinem Zustande, wenn man das von Griess zuerst beschriebene Amidodiazobenzol (Griess, Ber. 17, 606; Nietzki, Ber. 17, 1352) auf die entsprechenden Componenten einwirken lässt.

Die so entstehenden Farbstoffe enthalten eine freie Amidogruppe, welche ihnen einen stark basischen Charakter verleiht; sie bilden mit Mineralsäuren beständige, meist ziegelroth gefärbte Salze und lassen sich durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen überführen, welche sich mit einem weiteren Molekül einer combinationsfähigen Substanz zu Tetrazofarben von dem Typus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N_2—x\\N_2—x\end{matrix}$$

verbinden.

Diese Eigenschaften und die Thatsache, dass man nach den oben angeführten verschiedenen Wegen zu identischen Producten gelangt, beweisen, dass die neuen Farbstoffe nach dem Typus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\N_2—x\end{matrix}$$

zusammengesetzt sind und eine freie Amidogruppe haben.

Zur Herstellung der Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

Reduction der Nitroazofarbstoffe zu den neuen Farbstoffen.

Die Reduction erfolgt in neutraler oder alkalischer Lösung ganz glatt. Zu diesem Endzweck wird z. B. der Farbstoff aus diazotirtem p-Nitranilin und Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 67563 (Chromotropsäure) in der 15- bis 20fachen Menge warmem Wasser

gelöst und unter Umrühren bei 50 bis 60° allmälig mit so viel einer 20procentigen Lösung von Schwefelnatrium versetzt, bis eine Probe bei weiterem Zusatz von Schwefelnatrium und Erwärmen ihre Nüance nicht mehr nach Blau hin ändert und beim Ansäuern nach einiger Zeit noch Schwefelwasserstoff entwickelt.

Der Endpunkt ist bei einiger Uebung leicht und sicher zu erkennen. Als passendes Verhältniss haben sich für die Menge des aus 138 Thln. p-Nitranilin und 400 Thln. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron gewonnenen Nitrofarbstoffes z. B. 2500 Thle. einer Schwefelnatriumlösung erwiesen, welche 450 Thle. krystallisirtes Schwefelnatrium enthielten.

Die Reduction beginnt beim Eintropfen dieser Lösung sofort und unter beträchtlicher Erwärmung, und ist in kurzer Zeit bei 60 bis 70° C. binnen längstens einer Stunde, bei niederer Temperatur binnen längstens drei Stunden beendet.

Hierauf wird die Lösung des gebildeten neuen Farbstoffes mit Essigsäure oder mit einer verdünnten Mineralsäure neutralisirt, der Farbstoff durch Aussalzen gewonnen und wie üblich weiter verarbeitet.

Die technisch wichtigsten der neuen Farbstoffe entstehen durch Reduction derjenigen Azofarbstoffe, welche auf übliche Weise aus nachbenannten Basen und Componenten erhalten werden.

Basen:

p-Nitranilin,
Nitro-o-toluidin vom Schmelzpunkt 134°,
Nitro-p-xylidin vom Schmelzpunkt 143°.

Componenten:

Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 67829,
Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 67563.

Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali. Die α-Naphtoltrisulfosäure S wird erhalten durch Sulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 30571.

Amidonaphtoldisulfosäure aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali.

Die gebildeten Farbstoffe zeigen die in nebenstehender Charakteristik angegebenen Eigenschaften.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer Amidoazofarbstoffe für Wolle, welche sich vom p-Phenylendiamin ableiten, darin bestehend, dass man in den aus nachbenannten Nitrobasen und Componenten entstehenden Azofarbstoffen die Nitrogruppe durch alkalische Reductionsmittel in die Amidogruppe verwandelt.

Unter den Nitrobasen sind verstanden:

p-Nitranilin,
Nitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 134°,
Nitro-p-xylidin vom Schmelzpunkt 143°.

		Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der 1 proc. wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zu derselben	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak zu derselben	Lösung in concentrirter Schwefelsäure	Nach Zusatz von Wasser	Färbung auf Wolle im sauren Bade
Farbstoff aus p-Nitranilin und	Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 67563	braunroth	rothviolett	rothe Fällung	braunroth	purpurroth	kirschroth	blauviolett
	Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 67829	graugrün mit Kupferglanz	blauviolett	rothe Fällung	gelbroth	rothviolett	hellroth	blau
	Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali. Die α-Naphtoltrisulfosäure S wird erhalten durch Sulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	graugrün mit Kupferglanz	blauviolett	bläulichrothe Fällung	ziegelroth	rothviolett	blauroth	marineblau
	Amidonaphtoldisulfosäure aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali	braungrün	violett	braunrothe Fällung	unverändert	gelbroth	gelbroth	blauviolett
Farbstoff aus Nitro-o-toluidin (Schmelzp. 184°) und	Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 67563	braun mit Kupferglanz	violettblau	blutrothe Fällung	braunroth	rothviolett	kirschrothe Fällung	blau
	Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 67829	dunkelgrün	violett	schmutzigrothe Fällung	braungelb	purpurviolett	grauroth gefällt	blau
	Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali. Die α-Naphtoltrisulfosäure S wird erhalten durch Sulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	grünschwarz	blauviolett	bläulichrothe Fällung	gelbroth	dunkelroth	bläulichroth	dunkelblau
	Amidonaphtoldisulfosäure aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali	graubraun	violett	trübe rothe Fällung	unverändert	purpurroth	dunkelroth	rothviolett
Farbstoff aus Nitro-p-xylidin (Schmelzp. 148°) und	Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 67563	braun mit Kupferglanz	blau	rothbraune Fällung	violettbraun	rothviolett	braunrothe Fällung	blauviolett
	Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 67829	grün mit Kupferglanz	blauviolett	braunrothe Fällung	gelbroth	dunkelblauviolett	rothbraun gefällt	blauviolett
	Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali. Die α-Naphtoltrisulfosäure S wird erhalten durch Sulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571	graugrün	violett	hyazinthroth	gelbroth	purpurroth	blauroth	dunkelblau
	Amidonaphtoldisulfosäure aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali	braunroth	violett	trübe rothe Fällung	unverändert	hyazinthroth	roth	bräunliches Violett

Unter den Componenten sind verstanden:

Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Patentes Nr. 67829,

Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 67563.

Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali. Die α-Naphtoltrisulfosäure S wird erhalten durch Sulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571.

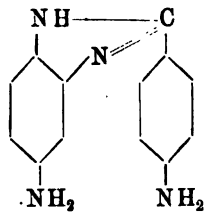
Amidonaphtoldisulfosäure aus der im Patente Nr. 56058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali.

Nr. 70983. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus p-Diamidophenylbenzimidazol.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 20. October 1892.

Direct ziehende Azofarbstoffe für Baumwolle von grossem technischem Werth erhält man, wenn man das in der Patentschrift Nr. 70862 näher beschriebene p-Diamidophenolbenzimidazol von der Zusammensetzung:



combinirt mit Phenolen, Naphtolen, deren Carbon- und Sulfosäuren, mit Aminen und Amidosulfosäuren etc., z. B.:

a) Einfache Farbstoffe.

Diazotirtes p-Diamidophenylbenzimidazol

+ Phenol,
+ Resorcin,
+ Salicylsäure,
+ o-Kresotinsäure,
+ m-Kresotinsäure,
+ α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
+ α_1-Naphtol-α_4-sulfosäure (Schöllkopf) (Patent Nr. 40571),
+ Schäffer'sches Salz,
+ β-Naphtolsulfosäure (Patent Nr. 18027),
+ β-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 44079),
+ β-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229),
+ β Naphtoldisulfosäure G (Patent Nr. 3239),
+ Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 38281),

+ β-Naphtoltrisulfosäure (Patent Nr. 22038),
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäure G (Patent Nr. 3229) mit Aetzalkalien erhalten,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent Nr. 42261),
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalinmonosulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56058 mit Aetzalkali (Chromotropsäure),
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 10785 mit Aetzalkali,
+ Dioxynaphtalindisulfosäure, erhalten aus der α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ Naphthionsäure,
+ Naphtalidinsulfosäure,
+ β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
+ β-Naphtylaminsulfosäure F des Patentes Nr. 39925,
+ β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach den Angaben der Patentschrift Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 3229,
+ β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Patent Nr. 27378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 3229,
+ Amidonaphtoldisulfosäure G des Patentes Nr. 53076,
+ Amidonaphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 53076,
+ Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53023,
+ Amidonaphtoldisulfosäure, erhalten aus der α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Nitriren und Reduction aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entsteht, durch Verschmelzen mit Aetzalkali,
+ m-Phenylendiamin.

b) Gemischte Farbstoffe.

Diazotirtes p-Diamidophenylbenzimidazol

+ Salicylsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
+ Salicylsäure und Dioxynaphtalinsulfosäure, erhalten aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Aetzalkali,

Farbstoff mit	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben in Wasser	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Essigsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Natronlauge zur verdünnten wässerigen Lösung	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Phenol	Rothbraunes Pulver	Braungelb	Hellbraungelb	Hellgelb	Braungelb	Ponceauroth	Hellgelb	Canariengelb
Resorcin	Dunkelbraunes Pulver	Braun	Rothbrauner Niederschlag	Rothbraune Fällung	Kirschroth	Carmoisinroth	Bräunlichgelb	Orangebraun
Salicylsäure	Braunschwarzes Pulver	Gelbbraun	Rothbraune Fällung	Rothbraune Fällung	Braunroth	Bräunlichroth	Rothbraune Fällung	Grünlichgelb
o-Kresotinsäure	Rothbraunes Pulver	Schmutzig grüngelb	Braune Fällung	Braune Fällung	Carmoisinroth	Weinroth	Hellgelb	Canariengelb
m-Kresotinsäure	Braunschwarzes Pulver	Gelbbraun	Braune Fällung	Braune Fällung	Bräunlichroth	Feurigroth	Hellgelb	Gelb
α-Naphtolsäure (Nevile-Winther)	Grünschillernde Krystalle	Violettroth	Bläulichrother Niederschlag	Bläulichrothe Fällung	Carminroth	Bläulichroth	Violettrothe Fällung	Violett
α-Naphtolsulfosäure (Schöllkopf) $\alpha_1\alpha_4$	Schwarzes Pulver	Braunroth	Braune Fällung	Braunroth	Violett	Reinblau	Weinroth	Braun
α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 40571)	Schwarzes Pulver mit Metallglanz	Fuchsinroth	Carminroth	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Bläulichroth	Violettbraun
Schäffer'sches Salz	Grünlich schillernde Krystalle	Weinroth	Rothe Fällung	Weinroth	Braunroth	Fuchsinroth	Gelbrothe Fällung	Roth
β-Naphtolsulfosäure (Patent Nr. 18027)	Dunkelbraunes Pulver	Weinroth	Hellrothe Fällung	Lachsroth	Weinroth	Fuchsinroth	Lachsroth	Rosa
β-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 44079)	Grünlich schillernde Krystalle	Blauviolett	Fuchsinrothe Fällung	Fuchsinroth	Weinroth	Violettroth	Fuchsinrothe Fällung	Violettblau

Farbstoff mit	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben in Wasser	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Essigsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Natronlauge zur verdünnten wässerigen Lösung	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
β-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229)	Schwarzes Pulver mit Goldglanz	Fuchsinroth	Blaurothe Fällung	Rothviolett	Weinroth	Fuchsinroth	Violettroth	Blau
β-Naphtoldisulfosäure G (Patent Nr. 3229)	Schwarzes Pulver	Weinroth	Ponceaurothe Fällung	Gelbroth	Weinroth	Carminroth	Gelbroth	Lachsroth
Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 38281)	Grauschwarzes Pulver	Violettroth	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Weinroth	Blauviolett	Fuchsinroth	Violett
β-Naphtoltrisulfosäure (Patent Nr. 22038)	Schwarzes Pulver	Carminroth	Carmoisinroth	Carmoisinroth	Braunroth	Carminroth	Gelbroth	Lachsroth
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäure G (Patent Nr. 3229) mit Aetzkali . . .	Schwarzes Pulver mit Metallglanz	Violettroth	Rothbraune Fällung	Weinroth	Blauviolett	Blau	Gelbroth	Violettblau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent Nr. 42261)	Grünschillernde Krystalle	Carminroth	Blaurothe Fällung	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Violettblau	Weinroth	Rothbraun
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure (Patent Nr. 45776)	Grauschwarzes Pulver	Rothviolett	Rothbraune Fällung	Blauroth	Fuchsinroth	Grünblau	Violettroth	Hellblau
Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	Schwarzes Pulver mit Metallglanz	Violettroth	Violettblaue Fällung	Blaue Fällung	Carminroth	Grün	Violettroth	Dunkelblau
Dioxynaphtalindisulfosäure aus β-Naphtoltrisulfosäure (Patent Nr. 22038)	Schwarzes Pulver mit Metallglanz	Violettroth	Weinroth	Blauroth	Blauviolett	Blau	Bläulichroth	Grauviolett
Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtolsultondisulfosäure (Patent Nr. 56058, Chromotropsäure)	Schwarzes Pulver	Violett	Fuchsinroth	Fuchsinroth	Carminroth	Marineblau	Violettroth	Blau

Farbstoff mit	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben in Wasser	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Essigsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Natronlauge zur verdünnten wässerigen Lösung	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure (Patent Nr. 10785)	Schwarzes Pulver	Bläulichroth	Rothe Fällung	Carminroth	Rothbraun	Blau	Roth	Grauviolett
Dioxynaphtalindisulfosäure aus α-Naphtoltrisulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	Graues Pulver	Carminroth	Violett	Violett	Carminroth	Blau	Rothviolett	Graublau
Naphthionsäure	Grünschwarzes Pulver	Orange	Violette Fällung	Rothbraune Fällung	Orange	Violettblau	Violett	Gelbroth
Naphtalindisulfosäure	Rothbraunes Pulver	Rothorange	Violette Fällung	Rothbraune Fällung	Rothorange	Violett	Violett	Orangeroth
β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner)	Gräulich rothes Pulver	Orange	Rothbraune Fällung	Violettrothe Fällung	Orange	Violettblau	Gelbrothe Fällung	Orangeroth
β-Naphtylaminsulfosäure F (Patent Nr. 39925)	Schwarzes Pulver	Orange	Violettrothe Fällung	Violettrothe Fällung	Gelbroth	Violettblau	Gelbroth	Orangeroth
β-Naphtylamindisulfosäure G aus Patent Nr. 27378 aus β-Naphtoldisulfosäure G (Patent Nr. 3229)	Braunes Pulver	Orange	Braune Fällung	Orange	Orange	Weinroth	Gelbroth	Gelb
β-Naphtylamindisulfosäure R nach Patent Nr. 27378 aus α-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229)	Graurothes Pulver	Rothorange	Braunrothe Fällung	Gelbroth	Orange	Blauviolett	Roth	Roth
Amidonaphtolsulfosäure G (Patent Nr. 53076)	Schwarzes Pulver	Bordeauxroth	Braunrothe Fällung	Braunrothe Fällung	Violettroth	Rothviolett	Roth	Schwarzgrau
Amidonaphtolsulfosäure R (Patent Nr. 53076)	Schwarzes Pulver	Weinroth	Bläulichroth	Mattroth	Weinroth	Blauviolett	Weinroth	Violettroth
Amidonaphtoldisulfosäure (Patent Nr. 55023)	Schwarzes Pulver	Bordeauxroth	Braunrothe Fällung	Weinroth	Weinroth	Violett	Roth	Grau

Farbstoff mit	Aussehen des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben in Wasser	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Essigsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Natronlauge zur verdünnten wässerigen Lösung	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung auf Baumwolle
Amidonaphtoldisulfosäure aus α-Naphtylamintrisulfosäure aus Naphtalintrisulfosäure (Patent Nr. 38281)	Schwarzes Pulver	Violettblau	Violettroth	Violett	Violettblau	Blauviolett	Violettroth	Reinblau
m-Phenylendiamin	Schwarzes Pulver mit Metallglanz	Braun	Braune Fällung	Braun	Orangerothe Abscheidung	Bordeauxroth	Braune Fällung	Braun
Salicylsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther) . .	Grünschwarzes Pulver mit Metallglanz	Carminroth	Rothe Fällung	Rothe Fällung	Carminroth	Violettroth	Rothe Fällung	Violettroth
Salicylsäure und Dioxynaphtalinsulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40571)	Schwarzes Pulver mit Kupferglanz	Violett	Blaue Fällung	Blau	Carminroth	Blaugrün	Violette Fällung	Blau
Salicylsäure und Naphthionsäure	Grünschill. schwarzes Pulver	Braunroth	Schwarzbraune Fällung	Rothbraune Fällung	Weinroth	Blau	Blauviolette Fällung	Rothbraun
Naphthionsäure und Resorcin .	Grünschillernde Krystalle	Orange	Braune Fällung	Rothbraune Fällung	Carminroth	Violettroth	Braune Fällung	Orangeroth
Naphthionsäure und α-Naphtol	Graubraunes Pulver	Orange	Schwarzbraune Fällung	Rothbraune Fällung	Orange	Rothviolett	Rothviolette Fällung	Gelbroth
Naphthionsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	Grünschillernde Krystalle	Rothorange	Schwarzbraune Fällung	Rothbraune Fällung	Carmoisinroth	Blau	Rothbraune Fällung	Violettroth
Naphthionsäure und β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) .	Grünschwarzes Pulver	Carminroth	Braunrothe Fällung	Braunrothe Fällung	Carmoisinroth	Violett	Blaue Fällung	Rothbraun
β-Naphtoldisulfosäure R (Patent Nr. 3229) und Phenol	Schwarzes Pulver mit Metallglanz	Carminroth	Rothe Fällung	Blaurothe Fällung	Carmoisinroth	Fuchsinroth	Rothe Fällung	Braunroth

+ Salicylsäure und Naphthionsäure,
+ Naphthionsäure und Resorcin,
+ Naphthionsäure und α-Naphtol,
+ Naphthionsäure und α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther),
+ Naphthionsäure und β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner),
+ β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229 und Phenol.

Die neuen Farbstoffe zeichnen sich besonders durch ihre bedeutende Affinität zur Baumwollfaser, durch grosse Seifenechtheit und geringe Säureempfindlichkeit aus. In der Nüance erreichen sie die sogenannten Congofarben vollständig, übertreffen diese aber durch die oben erwähnten Eigenschaften. Von den Farbstoffen aus m-Diamidophenylbenzimidazol (Patent Nr. 68237) unterscheiden sich die neuen Farbstoffe durch ihre lebhaftere und bei weitem blauere Nüance.

Ihre charakteristischen Eigenschaften sind in der Tabelle (S. 730 bis 733) übersichtlich zusammengestellt.

Man verfährt beispielsweise folgendermaassen:

a) 11,2 Thle. p-Diamidophenylbenzimidazol werden unter Zusatz von etwa 36 Thln. 30proc. Salzsäure in so viel Wasser gelöst, dass eine etwa 10proc. Lösung entsteht, und behufs Diazotirung bei 0 bis 5° C. mit 6,9 Thln. Nitrit, in etwa 35 Thln. Wasser gelöst, versetzt. Die Tetrazoverbindung bildet sich glatt und bleibt in Lösung.

Hierauf lässt man die so erhaltene Tetrazolösung bei 0° C. in eine etwa 10proc. Lösung von 15 Thln. Salicylsäure und 35 Thln. Soda einlaufen. Die Combination beginnt sofort und ist nach etwa 12 Stunden beendigt. Der entstandene Farbstoff scheidet sich noch während der Operation aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt.

b) In die nach a) erhaltene Tetrazolösung von 11,2 Thln. Diamidophenylbenzimidazol lässt man bei 0° C. eine ca. 10proc. Lösung von 12 Thln. naphthionsaurem Natron und 45 Thln. Natriumacetat einlaufen und lässt drei bis vier Stunden rühren.

Alsdann lässt man bei dieser Temperatur das so erhaltene Zwischenproduct in eine ca. 10proc. Lösung von 12 Thln. Resorcin und 35 Thln. Soda einlaufen und weitere 12 Stunden rühren. Der Farbstoff scheidet sich während der Operation aus und wird auf die übliche Weise gewonnen und gereinigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus p-Diamidophenylbenzimidazol, darin bestehend, dass man dessen Tetrazosalze mit Phenolen, Naphtolen, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren, mit Aminen und Amidosulfosäuren combinirt.

Nr. 71015. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Poly-Azofarbstoffen auf der Faser.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 65262 vom 15. September 1891.

Vom 7. August 1892.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

In verschiedenen Patenten haben wir gezeigt, dass die substantiven Azofarbstoffe gewisser Amidonaphtalinderivate, wenn sie nach dem Ausfärben auf der Faser weiter diazotirt und dann mit Phenolen und Aminen gekuppelt werden, in neue Farbstoffe der verschiedensten Nüancen übergeführt werden können. Es eignen sich hierzu vor Allem die in alkalischer Lösung hergestellten substantiven Azofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäuren (vergl. die Patente Nr. 53799 und 59523), sowie die aus den α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren β ($\alpha_1\,\beta_3 = 1:6$) oder δ ($\alpha_1\,\beta_4 = 1:7$) oder deren Alkyloxysubstitutionsproducten (α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure und α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure) und Tetrazoverbindungen nach bekannten Verfahren gewonnenen Azofarbstoffe (vergl. D. R.-P. Nr. 65262 vom 14. September 1891 und dessen Zusatz D. R.-P. Nr. 69155 vom 28. Februar 1893). Verwendung fanden sowohl die aus den genannten Amidonaphtalinderivaten und Tetrazoverbindungen hergestellten einfachen Farbstoffe, als auch die gemischten, welche auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung 1 Mol. des betreffenden Amidonaphtalinderivates und 1 Mol. eines anderen Amins oder eines Phenols enthalten.

Wir haben nun gefunden, dass dunklere Nüancen erhalten werden, wenn man diejenigen Tris- und Tetrazofarbstoffe aus Tetrazoverbindungen und den α-Naphtylaminmonosulfosäuren β- oder δ- bezw. deren Alkyloxysubstitutionsproducten (α-Amido-β-Naphtoläther-β- oder δ-monosulfosäure) oder die entsprechenden von p-Phenylendiamin bezw. p-Nitranilin sich ableitenden Dis-, Tris- oder Tetrazofarbstoffe verwendet, welche als Mittelglieder: α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure β und δ (1:6 und 1:7), α-Amido-β-naphtoläther, α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure, Amidonaphtoxylessigsäure, Amidonaphtoxylessigsulfosäure, Amidonaphtole oder Amidonaphtolsulfosäuren enthalten. Zu diesen Farbstoffen gelangt man, wenn man die Tetrazoverbindungen des Benzidins oder seiner Analogen mit 1 oder 2 Mol. α-Naphtylamin oder eines seiner Derivate bezw. mit 1 Mol. dieser Verbindungen und 1 Mol. einer anderen Componente (Phenols oder Amins) combinirt und die erhaltenen Zwischenproducte mit 1 bezw. 2 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure β oder δ oder α-Amido-β-naphtoläther-β- oder -δ-monosulfosäure vereinigt, bezw. mit 1 Mol. einer dieser Säuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Die so erhaltenen Dis-, Tris- und Tetrazofarbstoffe lassen sich nach dem Verfahren des Hauptpatentes auf der Faser weiter diazotiren und mit Phenolen und Aminen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu dunkleren bezw. mehr blauen oder mehr grünen Farbstoffen, als sie nach dem Verfahren des Hauptpatentes und des ersten Zusatzes auf der Faser erhalten werden, vereinigen.

Das Verfahren zur Erzeugung derselben ist genau dasjenige des Hauptpatentes. Wir führen folgende Beispiele an:

Beispiel I.

Verwendung des durch Vereinigung von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 1 Mol. α-Naphtylamin, Weiterdiazotiren des gebildeten Amidoazokörpers und Combiniren mit 2 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ (= 1 : 6) entstehenden Farbstoffes.

10 kg Baumwolle werden nach bekannter Art und Weise mit 0,8 kg dieses Farbstoffes im alkalischen Seifenbade ausgefärbt, gut gespült, in eine mit 0,6 kg Salzsäure (20° B.) versetzte Auflösung von 0,2 kg Natriumnitrit in 200 Liter kaltem Wasser gebracht und darin umgezogen. Nach einer Viertelstunde ist die Diazotirung beendet. Man spült die Baumwolle in kaltem Wasser und bringt sie in eine Auflösung von 0,4 kg β-Naphtolnatrium. Die Baumwolle nimmt alsbald eine blauschwarze Färbung an.

Beispiel II.

Verwendung des durch Vereinigen von 1 Mol. diazotirtem Acetylparaphenylendiamin mit 1 Mol. α-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \beta_4$ (= 1 : 7), Weiterdiazotiren des Amidoazokörpers, Kuppeln mit α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe entstehenden Farbstoffes.

10 kg Baumwolle werden in einem mit Glaubersalz und Seife oder mit Kochsalz versetzten Bade, welches etwa 0,6 bis 0,8 kg des Farbstoffes enthält, durch einstündiges Erwärmen bis zum Kochen ausgefärbt. Nach dem Spülen wird die Baumwolle in der im Beispiel I angegeben Weise zuerst in ein Bad von salpetriger Säure, dann in ein solches von β-Naphtolnatrium gebracht; es entsteht ein schöner blauschwarzer Farbstoff auf der Faser.

Bei Verwendung von Phenol, Kresol, Resorcin, α-Naphtol oder Naphtolsulfosäuren an Stelle des β-Naphtols in obigen Beispielen erzielt man ein Violettschwarz; Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren, Aethyl-β-naphtylamin und Amidonaphtoläther geben im Allgemeinen mehr grüne und dunklere Nüancen.

In analoger Weise werden die anderen Dis-, Tris- und Tetrazofarbstoffe auf der Faser weiter diazotirt und mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigt. Die erhaltenen Nüancen sind, wie bereits oben erwähnt

wurde, im Vergleich zu den nach dem Hauptpatente oder ersten Zusatz erhaltenen mehr nach dem Blau bezw. Grün des Spectrums hin verschoben und meist dunkler.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren des D. R.-P. Nr. 65262 vom 15. September 1891 und Nr. 69155 vom 28. Februar 1892 zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Verwendung von substantiven Azofarbstoffen aus α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren bezw. deren Alkyloxysubstitutionsproducten, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Farbstoffe hier diejenigen einfachen bezw. gemischten Tris- und Tetrazofarbstoffe aus α-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$ bezw. α-Amido-β-naphtoläther-β- oder δ-monosulfosäure und aus Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoalkyloxydiphenyl, Tetrazomonoalkyloxyphenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, Tetrazostilbendisulfosäure oder auch diejenigen vom p-Phenylendiamin bezw. p-Nitranilin abstammenden Dis-, Tris- oder Tetrazofarbstoffe zur Anwendung bringt, welche als Mitglieder die Reste der folgenden Naphtylaminderivate enthalten: α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$, Amidonaphtol, Amidonaphtolmono- oder -disulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther, α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, α-Amido-β-naphtoxylessigsulfosäure.

Nr. 71160. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Trisazofarbstoffen aus m-Phenylendiamin-p-sulfosäure.

Dr. Ernst Erdmann und Dr. Hugo Erdmann in Halle a. S.

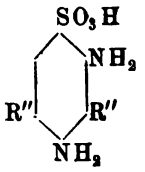
Vom 6. Juli 1892.

Die m-Phenylendiamin-p-sulfosäure der Patentschrift Nr. 65240 lässt sich mit Diazoverbindungen combiniren. Unter den so entstehenden Azofarbstoffen beanspruchen diejenigen ein technisches Interesse, welche aus den Tetrazoverbindungen der Diamine erhalten werden.

Wie sich gezeigt hat, verbindet sich 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. m-Phenylendiamin-p-sulfosäure zu unlöslichen Zwischenproducten, welche noch die Eigenschaften einer Diazoverbindung haben und sich mit einem zweiten Molecül eines Phenols, einer Base oder einer Amidosulfosäure vereinigen. Die so entstehenden gelben bis rothen Farbstoffe ziehen direct auf Baumwolle, haben jedoch technisch wenig Werth, da sie zu lichtunecht und zu empfindlich selbst gegen schwache Säuren sind.

Diese Farbstoffe sind ferner im Stande, ein zweites Molecül Diazoverbindung zu bilden. Durch Untersuchung einer Reihe von Azofarbstoffen, wie sie durch Einwirkung verschiedener Diazoverbindungen

auf Phenylendiaminsulfosäure erhalten werden, fand die allgemeine Regel Bestätigung, dass jedes Molecül der Phenylendiaminsulfosäure sich mit 2 Mol. derselben oder verschiedenartigen Diazoverbindungen vereinigen kann, gerade so, wie dies vom Resorcin bereits bekannt ist (G. Schultz und P. Julius, tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, Nr. 216, 217). Theoretisch ist anzunehmen, dass der Rest der zweiten Diazoverbindung in Orthostellung zu den beiden Amidogruppen tritt, so dass dieser neuen Classe von Farbstoffen sehr wahrscheinlich die Formel:



zukommt, wo R den Rest einer Diazoverbindung bedeutet.

Einen technischen Erfolg hat die Ausführung dieser Reactionen bei dem gelbrothen Farbstoff aus

Tolidinphenylendiaminsulfosäure und Tolidinnaphthionsäure

gehabt. Lässt man auf denselben Diazobenzol in essigsaurer oder alkalischer Lösung einwirken, so entsteht ein neuer Farbstoff, welcher sich in der Nüance zwar von dem ursprünglichen kaum unterscheidet, jedoch einen technisch weit höheren Werth besitzt, weil er weniger empfindlich gegen Säuren und sehr lichtecht ist.

I. Darstellung des Farbstoffes.

Tolidinphenylendiaminsulfosäure und Tolidinnaphthionsäure.

Man lässt eine aus 21,2 kg Tolidin in bekannter Weise hergestellte Diazoverbindung in eine Lösung von 11 kg phenylendiaminsulfosaurem Natron und 40 kg essigsaurem Natron einlaufen. Nach kurzem Rühren ist in einer filtrirten Probe weder Ueberschuss von Diazoverbindung, noch von Phenylendiaminsulfosäure nachweisbar. Das so erhaltene Zwischenproduct wird mit einer concentrirten Lösung von 250 kg Naphthionsalz versetzt. Nach ein bis zwei Tagen wird der entstandene Farbstoff durch Zusatz von Soda, Erwärmen, Filtriren und Aussalzen isolirt; das überschüssig zugesetzte Naphthionsalz wird aus dem Filtrat durch Eindampfen und Krystallisation wiedergewonnen. Der Farbstoff wird durch Umlösen von anhaftendem Naphthionsalz befreit. Er färbt Baumwolle leuchtend gelbroth, die Farbe ist wenig licht- und säurebeständig.

Denselben Farbstoff kann man auch erhalten durch Einwirkung von Phenylendiaminsulfosäure auf das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure.

II. Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Anilins, o-Toluidins, m-Xylidins oder der Sulfanilsäure auf Farbstoff I.

a) Aus Diazobenzol.

21 kg des Farbstoffes I. werden in 700 Liter Wasser gelöst und mit 7,5 kg Soda versetzt. In diese Lösung wird die Diazoverbindung aus 2,8 kg Anilin, 2,1 kg Natriumnitrit und 9 kg concentrirter Salzsäure langsam eingerührt. Die Mischung bleibt bis zum anderen Tage stehen und wird dann angewärmt, wobei sich der Farbstoff gelatinös ausscheidet. Durch Zusatz von Kochsalz wird er filtrirbar. Gepresst, getrocknet und gemahlen stellt er ein braunrothes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver dar, dessen Lösung Baumwolle ohne jeden Zusatz intensiv gelbroth färbt. Die Nüance ist wesentlich gelber als diejenige von „Congo", die Farbe ist licht- und säurebeständiger als dieses.

b) Aus Diazotoluol.

An Stelle des Anilins in Beispiel a) werden 3,2 kg o-Toluidin verwendet. Der erhaltene Farbstoff hat dieselbe Nüance wie der aus Diazobenzol, ist aber in Wasser leichter löslich.

c) Aus Diazoxylol.

An Stelle des Anilins in Beispiel a) werden 3,6 kg m-Xylidin verwendet. Der erhaltene Farbstoff ist dem aus o-Toluidin entstehenden sehr ähnlich.

d) Aus Diazobenzolsulfosäure.

An Stelle des Anilins in Beispiel a) werden 5,2 kg Sulfanilsäure verwendet. Der erhaltene Farbstoff ist viel leichter löslich als die unter a) bis c) beschriebenen und in der Nüance um einen geringen Stich blauer. Er zieht in Folge seiner Löslichkeit etwas schwerer auf Baumwolle.

Ganz analoge Farbstoffe werden erhalten durch Einwirkung der Diazoverbindungen des α- und β- Naphtylamins, der Naphthionsäure, der Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure. Die so entstehenden Farbstoffe sind ebenfalls gelbroth, jedoch weniger licht- und säurebeständiger, als die vorbeschriebenen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelbrothen substantiven Trisazofarbstoffen aus gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche die m-Phenylendiamin-p-sulfosäure als Componente enthalten, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von primären Aminen oder Amidosulfosäuren auf dieselben einwirken lässt.

Nr. 71178. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung echter brauner Wollfarbstoffe aus gemischten Disazofarbstoffen.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 3. Mai 1892.

Das Verfahren betrifft die Herstellung brauner Wollfarbstoffe aus solchen gemischten Disazofarbstoffen, welche ein Paradiamin einerseits mit Salicylsäure, andererseits mit α-Naphtylaminsulfosäure, Naphtylendiaminsulfosäure oder Amidonaphtolsulfosäure verbunden enthalten. Werden derartige Farbstoffe mit salpetriger Säure behandelt und mit angesäuertem Wasser auf Siedehitze erwärmt, so entstehen mehr oder weniger glatt die entsprechenden violett gefärbten Derivate der Naphtylaminsulfosäuren, die ebenso wenig zur Wollfärberei geeignet sind, wie die Ausgangsmaterialien, da die Färbungen nicht echt gegen Wäsche und Licht sind. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn die Zersetzung der diazotirten Substanz bei niederer Temperatur langsam zu Ende geführt wird. Hierbei entweicht nur die Hälfte des Diazostickstoffs, und es entstehen braune Farbstoffe, in denen 2 Mol. der ursprünglichen Substanzen zu einem neuen (vermuthlich Azoxy-) Körper zusammengetreten sind. Letztere unterscheiden sich von den Ausgangsproducten und von den in der Siedehitze verkochten Substanzen durch ihre Lichtechtheit und durch die Eigenschaft, chromgebeizte Wolle gleichmässig und echt zu färben.

Die Bildung der neuen Farbstoffe kann mit Hülfe von Alkalien (Soda, Aetznatron, Ammoniak) oder schwachen Säuren (Essigsäure) ausgeführt werden.

Am vortheilhaftesten ist es, die Temperatur 30° C. nicht überschreiten zu lassen. Die Arbeitsmethode ergiebt sich aus folgenden Beispielen:

Beispiel I.

60 kg des Farbstoffes aus Benzidin, Salicylsäure, $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure werden in 2000 Liter Wasser gelöst; nach dem Abkühlen auf 10° C. werden 12 kg Nitrit und hierauf 100 kg Salzsäure hinzugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen wird die braune Diazoverbindung abfiltrirt, der Rückstand mit 2000 Liter Wasser angerührt und zur Lösung 30 kg 25 proc. Ammoniak hinzugesetzt. Unter starker Gasentwickelung tritt die Bildung des braunen Farbstoffes ein. Nach 12 bis 24 Stunden ist meist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar; der Farbstoff wird alsdann ausgesalzen und abfiltrirt. Er ist im Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich, zieht nur schwach auf ungebeizte Baumwolle und färbt auf chromirter Wolle ein licht- und walkechtes gelbliches Braun.

Beispiel II.

60 kg des Farbstoffes Benzidin-Salicylsäure-$\alpha_1\,\beta_1$-naphtylaminsulfosäure werden wie im Beispiel I. diazotirt. Zu der mit Wasser angeschlämmten Diazoverbindung werden 50 kg Natriumacetat gegeben. Nach 12 bis 14 Stunden ist die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur beendet. Man macht schwach alkalisch und salzt aus. Der Farbstoff gleicht dem des Beispiels I.; er färbt chromirte Wolle echt gelbbraun.

Beispiel III.

Eine für die Zwecke des vorliegenden Verfahrens geeignete Naphtylendiaminsulfosäure erhält man, wenn man β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure (Brönner) in Lösung von concentrirter Schwefelsäure nitrirt und das in bekannter Weise abgeschiedene Nitroproduct reducirt. 12 kg des Farbstoffes aus 1 Mol. dieser Säure, 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Salicylsäure werden mit 15 kg Nitrit diazotirt, man giebt einen Ueberschuss von Acetat hinzu und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird die Lösung alkalisch gemacht und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Er färbt chromirte Wolle nussbraun.

In diesen Beispielen kann statt Benzidin ein anderes Paradiamin, wie Tolidin oder p-Phenylendiamin, statt Salicylsäure kann Kresotinsäure verwendet werden. Die Farbstoffe, welche man bei Anwendung anderer Naphtylaminsulfosäuren etc. erhält, sind in ihren Eigenschaften den beschriebenen analog; ihre Nüance ergiebt sich aus folgender Tabelle.

	Benzidin	Tolidin	p-Phenylendiamin
$\alpha_1\,\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure . . .	gelbbraun	gelbbraun	braun
$\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure . . .	rothbraun	braunroth	braunviolett
$\alpha_1\,\beta_2$-Naphtylaminsulfosäure . . .	braun	gelbbraun	rothbraun
$\alpha_1\,\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure . . .	braun	gelbbraun	rothbraun
$\alpha_1\,\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure . . .	dunkelbraun	gelbbraun	gelbbraun
$\beta_1\,\alpha_4$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure	nussbraun	braun	rothbraun
γ-Amidonaphtolsulfosäure	violettbraun	schwarzbraun	braunviolett
$\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure H	braunviolett	rothbraun	braunviolett
$\alpha_1\,\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure (Alén)	schwarzbraun	braunolive	schwarzbraun

Die oben beschriebenen Reactionen können auch auf der Faser vorgenommen werden. Die mit den bezeichneten Farbstoffen gefärbte Wolle wird mit salpetriger Säure behandelt und kommt dann in ein acetat- oder alkalihaltiges Bad, worin sie circa 12 Stunden liegen bleibt. Man kann dabei die Wolle vorher mit Chrom beizen oder auch nach der Entwickelung einer Chromirung unterwerfen.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung echter brauner Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man die gemischten Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Benzidin, Tolidin, p-Phenylendiamin mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. $\alpha_1\beta_1$-, $\alpha_1\alpha_3$-, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure, $\beta_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H, $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Alén) mit salpetriger Säure behandelt und die Zersetzung der so entstehenden Körper bei niederer, 30° C. nicht übersteigender Temperatur in alkalischer oder schwach saurer Lösung vor sich gehen lässt, so dass ein Austausch der Diazogruppe gegen Hydroxyl nicht eintritt.

Nr. 71182. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus gemischten Congofarbstoffen, welche Amidophenolsulfosäure als Componente enthalten.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 13. Juli 1892.

Azofarbstoffe aus Amidophenolsulfosäuren, die sich zum directen Färben von Baumwolle eignen, sind bislang nicht dargestellt. Derartige Farbstoffe können aber mit Hülfe der Amidophenolsulfosäure III. auf folgende Weise hergestellt werden.

Das aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylchlorid und 1 Mol. der Amidophenolsulfosäure III. bereitete Zwischenproduct wird mit 1 Mol. m-Phenylendiamin oder Resorcin vereinigt. Die so gebildeten Farbstoffe werden dann mit den Diazoverbindungen aromatischer Sulfosäuren behandelt, wodurch neue Trisazofarbstoffe gebildet werden, von denen die folgenden technischen Werth besitzen:

Tolidinazoamidophenolsulfosäure III. und
Tolidinazo-m-phenylendiaminazonaphthionsäure,
Tolidinazoamidophenolsulfosäure III. und
Tolidinazoresorcinazonaphthionsäure.

Unter Amidophenolsulfosäure III. ist diejenige Säure gemeint, welche durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure mit Alkalien dargestellt werden kann.

Beispiel für die Darstellung der Farbstoffe.

10,6 kg Tolidin werden in bekannter Weise in Tetrazoditolylchlorid übergeführt, worauf man dieses in eine wässerige, auf 0° abgekühlte Lösung von 10,6 kg amidophenolsulfosaurem Natrium und ebenso viel Soda einlaufen lässt; nach beendigter Bildung des Zwischenproductes versetzt man die Masse mit 5,4 kg m-Phenylendiamin, und schliesslich, wenn der Zwischenfarbstoff gebildet ist, mit 11,7 kg Diazo-

naphthionsäure in wässeriger Emulsion. Nach 24 Stunden wird die Masse erwärmt und zur Abscheidung des Farbstoffes mit Kochsalz versetzt. Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle dunkelbordeaux, der andere mit Hülfe von Resorcin dargestellte corinthartig.

Der technische Effect, der gegenüber den Farbstoffen des Patentes Nr. 46328 mit den neuen Farbstoffen erreicht worden ist, besteht darin, dass sie nicht braun färben, wie das Congobraun, sondern dunkelbordeaux und corinthartig.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination der Farbstoffe:

Tolidinazoamidophenolsulfosäure III. und
Tolidinazo-m-phenylendiamin,
Tolidinazoamidophenolsulfosäure III. und
Tolidinazoresorcin,

mit Diazonaphthionsäure.

Nr. 71198. Cl. 22. Verfahren von Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Farbstoffen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juli 1890.

Neue, Wolle blauschwarz oder rothbraun färbende Farbstoffe bilden sich, wenn man die Diazoverbindungen, welche durch Vereinigung von Diazosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgende Diazotirung entstehen, auf die Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 69095 in alkalischer oder essigsaurer Lösung einwirken lässt.

Beispiel: Farbstoff aus Diazonaphtalinazobenzolsulfosäure: 19,5 kg sulfanilsaures Natron werden in etwa 250 Liter Wasser gelöst, mit 25 kg 30 proc. Salzsäure und einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit versetzt. Nach beendigter Diazotirung lässt man eine Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 450 Liter Wasser unter Rühren heiss zu der abgekühlten Diazoverbindung zufliessen, wobei die Temperatur auf 20 bis 30° C. steigt, welche Temperatur man etwa 24 Stunden beibehält. Es bildet sich sofort das Condensationsproduct, welches durch Umlösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wird. Man kühlt auf 0° C. ab und versetzt mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit. Die fertige Diazoverbindung lässt man auf eine alkalische oder mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von 37 kg dioxynaphtalindisulfosaurem Natron in 300 Liter Wasser einwirken.

Der gebildete Farbstoff fällt aus der Kuppelungsflüssigkeit aus. Er ist ein dunkles Pulver, löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe, färbt Wolle direct in saurem Bade tiefblau bis blauschwarz, mit Chromoxyd gebeizte Wolle blau mit starkem grünem Stich.

Die angeführte Quantität sulfanilsaures Natron kann durch eine äquivalente Menge einer anderen Amidosulfosäure ersetzt werden.

Je nach Wahl der Componenten erhält man verschieden nüancirte und verschieden lösliche Endproducte; so wird z. B. die Nüance viel blaustichiger bezw. grünstichiger mit Chrombeize, wenn man α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) anwendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von neuen, Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Farbstoffen aus der im Patente Nr. 69095 beschriebenen Dioxynaphtalindisulfosäure, durch Combinationen derselben mit den Diazoazoverbindungen, welche man durch Vereinigung der nachbenannten Amidosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgende Diazotirung der entstandenen Producte erhält. Die angewendeten Amidosulfosäuren sind:

Sulfanilsäure; Metanilsäure; o-Toluidinsulfosäure; p-Toluidinsulfosäure; Xylidinsulfosäure; Amidophenolsulfosäure; Amidokresolsulfosäure; β-Naphtylaminsulfosäure I.; β-Naphtylaminsulfosäure III.; α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl); β-Naphtylamindisulfosäure G; β-Naphtylamindisulfosäure R; β-Naphtylamintrisulfosäure; Naphtylamintrisulfosäure; β-Naphtylamin-α-disulfosäure (Freund); β-Naphtylamin-β-disulfosäure (Freund).

Nr. 71199. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 24. April 1891.

Disazokörper, welche durch zweimaligen Eintritt einer Diazoverbindung in ein Phenol entstehen, sind schon durch die Untersuchungen von P. Gries, Wallach und Anderen bekannt geworden. Als Farbstoffe haben sie jedoch bisher keine Bedeutung erlangt. Man sucht vielmehr das Auftreten derselben bei der Fabrikation von Azofarbstoffen möglichst zu vermeiden, da sie als minderwerthige Nebenproducte die reine Nüance des Hauptproductes beeinträchtigen.

Es hat sich nun gezeigt, dass der umgekehrte Fall eintritt bei Combinationen der in der Patentschrift Nr. 62289 beschriebenen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure mit Diazoverbindungen gewisser primärer aromatischer Basen.

Der einfache Azokörper aus Diazobenzolchlorid z. B. und der genannten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure stellt einen rothen Wollfarbstoff von nur untergeordnetem Interesse dar. Durch den Eintritt eines zweiten Molecüls von Diazobenzol in diesen Azokörper wird dagegen ein Farbstoff gebildet, welcher in mehrfacher Beziehung überraschende Eigenschaften zeigt; die so erhaltene Disazoverbindung erweist sich als ein blauschwarzer Farbstoff von aussergewöhnlicher

Farbstärke und gutem Egalisirungsvermögen. Bekanntlich war nach der ersten Entdeckung des Blauschwarz (1882) und den sich anschliessenden Erfahrungen zur Erzeugung von ähnlichen schwarzen Azofarbstoffen eine Anhäufung von drei Naphtalincomplexen im Molecül nothwendig. Im vorliegenden Falle genügt in Folge der eigenartigen Constitution der verwendeten Amidonaphtolsulfosäuren, als einer Periverbindung, das Vorhandensein einer Naphtalingruppe und zweier Benzolreste zur Erreichung des entsprechenden Effectes; zudem übertrifft derselbe alle seither bekannten schwarzen Azofarbstoffe durch seine Farbstärke.

Ganz ähnliche Wirkungen werden erzielt, wenn man anstatt Diazobenzolchlorid die Diazoverbindungen des p-Toluidins oder des α-Naphtylamins verwendet.

Als Beispiel für die Darstellung der Disazofarbstoffe mag das Folgende dienen: 20 kg der in der Patentschrift Nr. 62289 beschriebenen $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure und 10 kg calcinirte Soda werden in 500 Liter heissem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen giebt man 500 kg Eis hinzu und lässt in diese Lösung unter beständigem Rühren eine Lösung von Diazobenzolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt ist aus 75,5 kg Anilin, 77,5 kg Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend), 200 Liter Wasser, 300 kg Eis und einer 10 proc. wässerigen Lösung von 11,7 kg Natriumnitrit.

Die Farbstoffbildung erfolgt zum Theil sofort unter Abscheidung eines dunkel gefärbten bronzeglänzenden Niederschlages; um dieselbe zu vollenden, rührt man 12 Stunden unter Einhaltung einer Temperatur von 0 + 10° C. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt und der auf dem Filter bleibende, in der salzhaltigen Flüssigkeit wenig lösliche Farbstoff gepresst und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff stellt ein bronzeglänzendes Pulver dar, welches in heissem Wasser sich reichlich mit blauer Farbe löst und Wolle in saurem Bade in dünnen Tönen schwärzlichblau färbt, bei 2 proc. Färbung aber ein tiefes Blauschwarz liefert. Ersetzt man in dem angegebenen Beispiele die Diazoverbindung aus 15,5 kg Anilin durch eine aus 24 kg α-Naphtylamin nach bekannter Methode dargestellte Lösung von Diazonaphtalinchlorid, so resultirt ein etwas schwerer löslicher Farbstoff, welcher ein grünlicheres Blauschwarz färbt, als der Anilinfarbstoff. Ebenso wird bei Anwendung von 17,8 kg p-Toluidin ein Blauschwarz von etwas grünlicherer Nüance erhalten, als mit Anilin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure des Patentes Nr. 62289, darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure in alkalischer Lösung mit 2 Mol. Diazobenzol, Diazo-p-toluol oder α-Diazonaphtalin vereinigt.

Nr. 71202. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 26. April 1892.

Als Nigrotinsäure wird die in der Patentschrift Nr. 67000 charakterisirte Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezeichnet mit Rücksicht auf ihre Fähigkeit, mit einer Reihe von Farbstoffcomponenten graue und schwarze Azofarbstoffe zu erzeugen, im Gegensatz zu einer isomeren Dioxynaphtoëmonosulfosäure, welche nur rothstichige Farbstoffe erzeugt und zur Herstellung schwarzer Farbstoffe nicht geeignet ist. Diese letztere Dioxynaphtoësulfosäure verdankt ihre Entstehung einer isomeren Oxynaphtoëdisulfosäure, welche sich beim Sulfiren der Oxynaphtoësulfosäure vom Schmelzpunkte 216°, und zwar vorwiegend bei niederer Temperatur, bildet.

Wird daher ein Gemisch der isomeren Oxynaphtoëdisulfosäuren mit Aetzkali verschmolzen, so entsteht neben der Nigrotinsäure auch eine entsprechende Menge der isomeren Dioxynaphtoësulfosäure, die sich, da die nigrotinsauren Salze etwas leichter löslich sind, auf verschiedene Weise, z. B. durch Krystallisation der Salze aus Wasser oder Alkohol, abscheiden lässt.

Die Nigrotinsäure verbindet sich jedoch leichter mit den Diazoverbindungen als ihre Isomere, deshalb ist eine vorausgehende Trennung der Säuren nicht immer erforderlich, da zunächst nur die Nigrotinsäure in Reaction tritt, die Isomere dagegen unangegriffen in Lösung bleibt.

Die in Nachstehendem beschriebenen Farbstoffe sind als Derivate der Nigrotinsäure beizenfärbende Farbstoffe. Sie färben chromgebeizte Wolle aus oxalsaurem oder essigsaurem Bade grau bis schwarz, je nach der Intensität der Färbungen.

Während die Farbstoffderivate der bis jetzt bekannten Naphtolsulfosäuren in den analogen Farbstoffcombinationen schwarzviolette bis blauschwarze Nüancen erzeugen, liefert die Nigrotinsäure in hellen Färbungen graue, in dunkeln Färbungen schwarze Töne.

Beispiel I.

9,75 Thle. metanilsaures Natron werden in bekannter Weise mit 3,45 Thln. Natriumnitrit und 15 Thln. Salzsäure diazotirt und unter Umrühren zu einer eiskalten Emulsion von 8,93 Thln. α-Naphtylaminchlorhydrat zugesetzt. Nach zwölfstündigem Rühren wird aufgewärmt, das in Wasser unlösliche Product abfiltrirt, ausgewaschen und hierauf in 800 Thln. Wasser unter Zusatz von 5,3 Thln. Soda aufgelöst. Die

so erhaltene orangegelbe Lösung wird in der Kälte mit einer Lösung von 3,45 Thln. Natriumnitrit und darauf mit 18 Thln. Salzsäure versetzt.

Dann wird in der Kälte so lange gerührt, bis die salpetrige Säure verschwunden ist, und hierauf die Diazoverbindung in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 16,4 Thln. nigrotinsaurem Natron eingetragen.

Nach zwölfstündigem Stehen wärmt man auf, salzt den gebildeten Farbstoff aus und reinigt ihn durch Umlösen aus Wasser.

Er bildet ein schwarzes, in Wasser leicht mit dunkelvioletter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe lösliches Pulver und färbt chromirte Wolle in hellen Tönen grau, in dunkeln schwarz.

Beispiel II.

14,85 Thle. anilindisulfosaures Natron (erhalten durch Sulfiren der Metanilsäure) werden, wie oben, mit 3,45 Thln. Natriumnitrit und 15 Thln. Salzsäure diazotirt und mit 8,93 Thln. salzsaurem α-Naphtylamin combinirt, wobei ein rothviolettes, lösliches Product erhalten wird. Nach zwölfstündigem Stehen setzt man zu der Lösung desselben 6 Thle. Salzsäure und 3,45 Thle. Natriumnitrit zu und combinirt die hierbei erhaltene Diazoverbindung nach dem Verschwinden der salpetrigen Säure mit 16,4 Thln. nigrotinsaurem Natron in sodaalkalischer Lösung. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Farbstoff, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Derselbe bildet ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser mit graublauer Farbe löst und chromirte Wolle aus essigsaurem Bade grau bis schwarz färbt.

Beispiel III.

Ersetzt man die in vorstehendem Beispiele angegebene Menge anilindisulfosaures Natron durch 22,45 Thle. α-naphtylamintrisulfosaures Natron oder durch die entsprechende Menge einer der am Schlusse angeführten Amidosäuren und verfährt im Uebrigen in gleicher Weise, so erhält man eine Reihe neuer Farbstoffe, welche alle chromirte Wolle grau bis schwarz färben.

Beispiel IV.

15 Thle. p-Amidoacetanilid werden mit 30 Thln. Salzsäure und 7 Thln. Natriumnitrit in eiskalter Lösung diazotirt und die Diazolösung mit einer ebenfalls abgekühlten sodaalkalischen Auflösung von 32 Thln. nigrotinsaurem Natron combinirt. Das Product wird mit Kochsalz gefällt und durch circa vierstündiges Kochen mit einer 4 proc. Natronlauge verseift.

Man lässt erkalten, setzt 7 Thle. Natriumnitrit hinzu und säuert mit Salzsäure an; sobald die salpetrige Säure verschwunden ist, wird die ausgeschiedene Diazoverbindung abfiltrirt und in eine salzsaure

Auflösung von 14 Thln. α-Naphtylamin eingetragen. Man fügt Natriumacetat hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Hierauf erwärmt man die Reactionsmasse, filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Sodalösung, filtrirt und fällt mit Kochsalz.

Chromirte Wolle wird von demselben schwarz, ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz gefärbt.

Beispiel V.

6,5 Thle. p-Diamidophenylazonaphtalin (erhalten durch Verseifen des Combinationsproductes aus p-Diazoacetanilid und α-Naphtylamin vermittelst alkoholischer Kalilauge) werden gelöst in 16 Thln. Salzsäure und warmem Wasser.

Die Lösung wird abgekühlt und nach und nach mit einer circa 10 proc. Auflösung von 3,45 Thln. Nitrit diazotirt. Beim Einlaufen dieser Lösung in eine Auflösung von 16,4 Thln. nigrotinsaurem Natron und 10 Thln. Soda bildet sich sofort der neue Farbstoff. Nach zwölfstündigem Stehen wird derselbe mit Kochsalz gefällt.

Er färbt chromirte Wolle in essigsaurem Bade grau bis schwarz, ungebeizte Baumwolle intensiv blauschwarz.

Von den nach den beschriebenen Methoden darstellbaren Farbstoffen erscheinen bis jetzt die aus folgenden Amidosäuren erhaltenen besonders werthvoll:

Farbstoff aus Nigrotinsäure und diazotirter	Nüance der Farbstoffe		
	auf Wolle	auf chromirter Wolle	
	sauer gefärbt	helle Nüance	dunkle Nüance
1. Sulfanilsäure	braunviolett	grau	schwarz
2. Metanilsäure	blauschwarz	blaugrau	kohlschwarz
3. o-Toluidin-m-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:3:6$)	schwarz	grau	kohlschwarz
4. o-Toluidin-p-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:4:6$)	violettschwarz	grau	schwarz
5. p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:3:4$)	kohlschwarz	grauschwarz	kohlschwarz
6. p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$)	schwarz	blaugrau	kohlschwarz
7. Anilindisulfosäure (aus Metanilsäure)	grauschwarz	grünlichgrau	schwarz
8. Anilindisulfosäure (aus Nitrobenzoldisulfosäure)	grauschwarz	blaugrau	kohlschwarz
9. o-Toluidindisulfosäure (aus Nr. 4)	grauschwarz	grau	schwarz
10. p-Toluidindisulfosäure (aus Nr. 6)	violettschwarz	hellgrau	schwarz
11. p-Amidophenoldisulfosäure . .	kohlschwarz	grüngrau	kohlschwarz

Farbstoff aus Nigrotinsäure und diazotirter	Nüance der Farbstoffe		
	auf Wolle	auf chromirter Wolle	
	sauer gefärbt	helle Nüance	dunkle Nüance
12. m-Amidobenzoësäure	blauschwarz	schwarzgrau	kohlschwarz
13. β - Naphtylamindisulfosäure, schwer lösliches Gemisch (Pat. Nr. 20760)	kohlschwarz	grüngrau	kohlschwarz
14. β-Naphtylamindisulfosäure (aus der Brönner'schen Säure) .	grauschwarz	grüngrau	schwarz
15. α - Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957)	blauschwarz	blaugrau	kohlschwarz
16. β-Naphtylamintrisulfosäure . .	kohlschwarz	blaugrau	kohlschwarz
17. Xylidinsulfosäure (aus Nitroxylolsulfosäure)	blauschwarz	graublau	schwarz
Ferner die Farbstoffe:			
18. p-Phenylendiamin (Nigrotinsäure, α-Naphtylamin)	schwarzrothviolett	violettgrau	schwarz
19. p-Phenylendiamin (α-Naphtylaminnigrotinsäure, Nigrotinsäure)	schwarzblauviolett	blaugrau	schwarz

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiaminrest enthalten, gekennzeichnet durch die Anwendung der Nigrotinsäure zur Combination mit α_1 - Naphtylamin - α_2 - azoverbindungen oder zur Combination mit p-Phenylendiamin und der so entstehenden Amidoazoverbindung mit α-Naphtylamin.

Nr. 71228. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 13. Juli 1892.

Die Amidophenolsulfosäure III. — das ist diejenige Säure, welche durch Verschmelzen der aus m-Sulfanilsäure durch Sulfuriren entstehenden Anilin-o-disulfosäure mit Alkalien erhalten wird — lässt sich mit den Basen der Benzidinreihe zu Azofarbstoffen vereinigen. Als werthvoll sind bisher folgende Combinationen erkannt worden:

Benzidin-disazo-2 Mol. Amidophenolsulfosäure III. und Tolidindisazo-2 Mol. Amidophenolsulfosäure III.

Beispiel für die Darstellung der Farbstoffe.

9,2 kg Benzidin werden in bekannter Weise in Tetrazodiphenylchlorid übergeführt, worauf man dieses in eine wässerige, auf 0° ab-

gekühlte Lösung von 23 kg amidophenolsulfosaurem Natrium und 8 kg Aetznatron einlaufen lässt. Nach einigen Stunden wird die Masse erwärmt und dieser Farbstoff ausgesalzen.

Die Erfindung besteht in der Verwendung der Amidophenolsulfosäure III. zur Herstellung von Disazofarbstoffen, welche zum Färben von Wolle und Baumwolle dienen können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen unter Verwendung der Amidophenolsulfosäure III., darin bestehend, dass man 1 Mol. eines diazotirten Paradiamins auf 2 Mol. der Amidophenolsulfosäure III. in alkalischer Lösung einwirken lässt.
2. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen gemäss Anspruch 1. durch Combination von Tetrazodiphenylchlorid oder Tetrazoditolylchlorid mit 2 Mol. Amidophenolsulfosäure III. in alkalischer Lösung.

. . .

Nr. 71229. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidophenolsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 13. Juli 1892.

Aus der Amidophenolsulfosäure, welche durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure [$NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 4$ (siehe Beilstein's organische Chemie, 2. Aufl., 2, S. 379)] mit Alkalien dargestellt werden kann, und welche aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution $NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4$ besitzt — der Kürze wegen soll sie als Amidophenolsulfosäure III. bezeichnet werden —, lassen sich durch Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf eine saure oder alkalische Lösung der neuen Amidophenolsulfosäure eine grosse Zahl von Azofarbstoffen herstellen, welche, wahrscheinlich wegen der Constitution der Amidophenolsulfosäure (OH und SO_3H stehen benachbart), die werthvolle Eigenschaft besitzen, mit Thonerde, Chromoxyd etc. verschieden gefärbte Lacke zu bilden.

Ein Theil der neuen Farbstoffe zeigt die Eigenschaft, sehr egal aufzugehen, und übertrifft darin die in Frage kommenden bereits bekannten Farbstoffe; einige der neuen Producte zeichnen sich ausserdem durch grosse Lichtechtheit, andere durch ausserordentliche Farbkraft aus.

Die Farbstoffe sind hauptsächlich zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide etc. geeignet.

Das Verfahren zu ihrer Darstellung mag in folgenden Beispielen erläutert werden:

1. Darstellung der Combination Anilinazoamidophenolsulfosäure III.

Man bereitet aus 13 kg salzsaurem Anilin in bekannter Weise eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid und lässt diese langsam in eine verdünnte, auf 0° abgekühlte Auflösung von 22 kg amidophenolsulfosaurem Natrium und 6 kg calcinirter Soda in der 20 fachen Menge Wasser einlaufen. Nach mehrstündigem Stehen wird die Masse erwärmt und mit Kochsalz ausgesalzen, dann filtrirt man den Farbstoff ab, presst und trocknet ihn. Ersetzt man in diesem Beispiele die Soda durch 8 kg Aetznatron, 10 kg Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B. oder 8,2 kg Natriumacetat, so entsteht in allen Fällen der gleiche Farbstoff. Derselbe färbt Wolle sehr gleichmässig gelb, sein Thonerdelack ist gelb, der Chromoxydlack olivgelb.

2. Darstellung der Combination Amidoazotoluol- (aus o-Toluidin)azoamidophenolsulfosäure III.

Eine aus 26,2 kg salzsaurem Amidoazotoluol dargestellte wässerige Lösung von Diazoazotoluolchlorid lässt man in eine auf 0° abgekühlte Auflösung von 23 kg amidophenolsulfosaurem Natrium und 8 kg Aetznatron in der 30 fachen Menge Wasser langsam einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort als braunrother Niederschlag; seine Abscheidung erfolgt nach der im ersten Beispiele beschriebenen Weise.

Der Farbstoff färbt Wolle gelbroth und zeichnet sich durch hervorragende Lichtechtheit aus.

In derselben Weise, wie in diesen beiden Beispielen, können folgende Farbstoffe dargestellt werden:

	Färbung auf Wolle
o-Toluidinazoamidophenolsulfosäure III	Orange,
p-Toluidinazoamidophenolsulfosäure III	Orange,
Xylidinazoamidophenolsulfosäure III	Orange,
Metanilazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
Sulfanilazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
o-Toluidin-1 : 2 : 5-amidophenolsulfosäure III	Gelb,
o-Toluidin-1 : 2 : 4-amidophenolsulfosäure III	Gelb,
p-Toluidin-1 : 2 : 4-amidophenolsulfosäure III	Gelb,
p-Toluidin-1 : 3 : 4-amidophenolsulfosäure III	Gelb,
Xylidinazoamidophenolsulfosäure III	Orange,
Nitro-o-toluidinazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
Nitroxylidinazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
m-Amidobenzoëazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
p-Amidoacetanilidazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
o-Amidoacetanilidazoamidophenolsulfosäure III	Gelb,
p-Amidoacetanilidazoamidophenolsulfosäure III	Gelborange,
Acet-m-toluylendiaminazoamidophenolsulfosäure III	Rothorange,

	Färbung auf Wolle
Amidoazobenzolazoamidophenolsulfosäure III	Rothorange,
Amidoazobenzolazoamidophenolsulfosäure III	Gelbes Ponceau,
Amidoazotoluolazoamidophenolsulfosäure III	Scharlach,
α-Naphtylaminazoamidophenolsulfosäure III	Orange,
β-Naphtylaminazoamidophenolsulfosäure III	Gelborange,
Naphthionazoamidophenolsulfosäure III	Tiefes Orange,
β-Naphtylaminazoamidophenolsulfosäure III	Orange.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Amidophenolsulfosäure III., darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen aromatischer Basen, Amidosulfosäuren oder Amidocarbonsäuren, auf jene Amidophenolsulfosäure einwirken lässt.
2. Die Darstellung von rothen, orangen und gelben Azofarbstoffen nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von
   a) Amidoazobenzol- und Amidoazotoluolsulfosäure,
   b) o- und p-Toluidin, Xylidin, Xylidinsulfosäure, p-Amidoacetanilid, Acet-m-toluylendiamin, Amidoazobenzol, α- und β-Naphtylamin, Naphthionsäure und β-Naphtylaminsulfosäure,
   c) Anilin, Nitro-o-toluidin, Metanilsäure, Sulfanilsäure, den o-Toluidinsulfosäuren $CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$ und $CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$, den p-Toluidinsulfosäuren $CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 4 : 2$ und $CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 4 : 3$, Nitroxylidinsulfosäure und den o-, m- und p-Amidobenzoësäuren

   auf eine alkalische, sodaalkalische, essigsaure oder salzsaure Lösung von Amidophenolsulfosäure III. einwirken lässt.

Nr. 71230. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen aus diazotirter Amidophenolsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 13. Juli 1892.

Die Amidophenolsulfosäure, welche aus der sulfurirten Metanilsäure durch Verschmelzen mit Alkalien dargestellt werden kann, lässt sich diazotiren und dann mit Phenolen und Aminen etc. zu werthvollen Azofarbstoffen vereinigen. Diese neuen Producte aus der als Amidophenolsulfosäure III. bezeichneten Säure besitzen die werthvollen Eigenschaften, mit Thonerde, Chromoxyd etc. verschieden gefärbte Lacke zu bilden, so dass sie berufen sind, eine Lücke in der Scala der vorhandenen Farbstoffe auszufüllen. Ein Theil der neuen Farbstoffe zeigt

die Eigenschaft, sehr egal aufzugehen, und übertrifft darin die in Frage kommenden bereits bekannten Farbstoffe; einige der neuen Producte zeichnen sich ausserdem durch grosse Lichtechtheit, andere durch ausserordentliche Farbkraft aus. Die Farbstoffe sind besonders zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide etc. geeignet.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffe ergiebt sich aus dem folgenden Beispiele:

21,1 kg amidophenolsulfosaures Natrium werden in wässeriger Lösung mit 20 kg Salzsäure von $22^1/_2{}^0$ B. versetzt und bei 0^0 durch Zufliessenlassen einer concentrirten Lösung von 6,9 kg Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung, die ein sehr schwer lösliches, gelblichweisses Pulver darstellt, lässt man darauf langsam in eine alkalische Lösung von 15 kg Salicylsäure einlaufen. Der gebildete Farbstoff wird gewonnen, indem man nach mehrstündigem Stehen die Masse erwärmt, mit Kochsalz aussalzt, dann filtrirt, presst und trocknet; er färbt Wolle röthlich gelb, sein Chromlack ist olivgelb und walkecht.

In derselben Weise können nun noch folgende Farbstoffe dargestellt werden:

	Färbung auf Wolle
Phenolsulfosäureazo-α-naphtylamin . .	Rothbraun,
Phenolsulfosäureazo-α-naphtol	Röthliches Orange,
Phenolsulfosäureazo-β-naphtol	Orange,
Phenolsulfosäurazoresorcin	Röthliches Gelb.

Von der in der Patentschrift Nr. 45994 beschriebenen Combination von Amidophenolsulfosäure mit α-Naphtylamin unterscheidet sich der soeben erwähnte Farbstoff aus der neuen Amidophenolsulfosäure und α-Naphtylamin durch seine Fähigkeit, mit Thonerde, Chromoxyd etc. Lacke zu bilden, wodurch in technischer Beziehung ein neues Resultat erzielt ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen, orangen und gelben beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, durch Combination der diazotirten Amidophenolsulfosäure III. mit α-Naphtylamin, α- und β-Naphtol, Salicylsäure und Resorcin.

Nr. 71301. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Dritter Zusatz zum Patente Nr. 65651 vom 28. Februar 1891.

Vom 15. November 1891.

Im ersten Zusatzpatente Nr. 66351 ist eine Reihe von Farbstoffen beschrieben, welche sich aus der Amidonaphtoldisulfosäure H in folgender Weise ableiten. Die H-Säure wird zuerst in saurer

Lösung mit Nitrodiazobenzol, dann alkalisch mit Tetrazodiphenyl combinirt, so dass ein Disazofarbstoff entsteht, der zugleich eine reactionsfähige Diazogruppe enthält, nämlich den Körper:

(H-Säure) $C_{10}H_2$ $\begin{cases} NH_2N = NC_6H_4NO_2 \text{ (Nitrodiazobenzol)} \\ (SO_3Na)_2 \\ OHN{=}N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}N{=}N{\rightarrow} \text{(Tetrazodiphenyl).} \end{cases}$

Die freie Diazogruppe wird dann mit Phenolen oder Aminen combinirt.

Wie nun im Hauptpatente für andere Combinationen gezeigt ist, kann dabei das p-Nitrodiazobenzol durch andere Diazokörper ersetzt werden. Es kommen besonders die Diazoderivate von m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin, Sulfanilsäure, (p- oder m-) Amidoazobenzolsulfosäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure zur Verwendung.

Das Verfahren ist in diesen Fällen genau das gleiche, wie es in den Beispielen des Hauptpatentes bezw. des ersten Zusatzes angegeben ist. Werthvolle Farbstoffe werden erhalten, wenn die mit Hülfe der genannten Substanzen entstehenden Zwischenkörper combinirt werden mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure γ-Amidonaphtolsulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H.

Die Nüancen der resultirenden Farben sind denen der früher beschriebenen analogen Körper sehr ähnlich. Auch in ihren Eigenschaften schliessen sie sich denselben vollständig an.

Statt Benzidin können andere p-Diamine, namentlich Tolidin, mit gleichem Erfolge verwendet werden.

Die Färbeeigenschaften der einzelnen Combinationen ergeben sich aus der Zusammenstellung in nebenstehender Tabelle.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Anspruchs 1. des Patentes Nr. 66351, darin bestehend, dass an Stelle von p-Nitrodiazobenzol hier die Diazoderivate von m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin, Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, β_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, in saurer Lösung mit $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H-Säure) combinirt, die Producte in alkalischer Lösung mit 1 Aeq. Tetrazodiphenyl verbunden werden und die so erhaltenen Zwischenkörper weiter combinirt werden mit: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Salicylsäure, α- oder β-Naphtol, α- oder β-Naphtylamin, α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, $\beta_1\beta_3$- oder $\beta_1\beta_4$, $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H-Säure).

In alkalischer Lösung weiter combinirt mit Tetrazodiphenyl und der Zwischenkörper verbunden mit:	Der Farbstoff aus Amidonaphtoldisulfosäure H, in saurer Lösung combinirt mit der Diazoverbindung von:							
	m-Nitranilin	m-Nitro-p-toluidin	Sulfanilsäure	Amidobenzol-m-sulfosäure	Amidoazobenzoldisulfosäure	β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure	β_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure	α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure
	färbt ungebeizte Baumwolle:							
m-Phenylendiamin . . .	schwarz	schwarz	blaugrau	blaugrau	grau	schwarz	grünschwarz	blaugrau
m-Toluylendiamin . . .	schwarz	schwarz	blaugrau	blaugrau	grau	schwarz	grünschwarz	grau
Phenol	grün	blaugrün	grün	grün	gelbgrün	dunkelgrün	tiefgrün	grün
Salicylsäure	blaugrün	blaugrün	grün	grün	grün	blaugrün	blaugrün	schwarzgrün
α-Naphtol	dunkelblau	rothblau	tiefblau	tiefblau	violett	dunkelblau	schwarzblau	grau
β-Naphtol	graublau	grau	blau	blau	schwarz	violettblau	schwarzblau	blaugrau
α-Naphtylamin	grünschwarz	grünschwarz	schwarz	schwarz	violett	grünschwarz	grünschwarz	grüngrau
β-Naphtylamin	grünschwarz	grau	grünschwarz	grünschwarz	grau	grünschwarz	grünschwarz	grüngrau
$\alpha_1\alpha_4$-Naphtolsulfosäure .	schwarzblau	schwarz	dunkelblau	dunkelblau	schwarzblau	blauschwarz	schwarzblau	schwarzblau
β-Naphtoldisulfosäure R	blau	blauschwarz	blau	blau	graublau	blauschwarz	dunkelblau	blau
Naphthionsäure	grünschwarz	grünschwarz	grauschwarz	grauschwarz	schwarz	schwarzgrün	schwarz	schwarzgrün
$\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	grünschwarz	grünschwarz	grauschwarz	grau	schwarz	schwarzgrün	grünschwarz	schwarzgrün
$\beta_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure	grünschwarz	grünschwarz	grauschwarz	grau	schwarz	schwarzgrün	grünschwarz	schwarzgrün
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, alkalisch combinirt	blauschwarz	schwarz	blauschwarz	schwarz	tiefschwarz	schwarz	blauschwarz	blauschwarz
$\beta_1\alpha_4'$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, sauer combinirt	schwarzblau	blauschwarz	violettschwarz	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz	grauschwarz	blauschwarz
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) . . .	blau	graublau	blau	grünblau	indigoblau	schwärzlichblau	dunkelblau	schwärzlichblau

Nr. 71329. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vierter Zusatz zum Patente Nr. 39029 vom 3. Juli 1885.

Vom 27. Januar 1891.

Die im Hauptpatente und in dessen Zusätzen verwendeten Diazoazodisulfosäuren, welche durch Diazotirung der Combinationsproducte von α-Naphtylamin und Diazodisulfosäuren entstehen, lassen sich mit einigen weiteren Derivaten des Naphtols und Naphtylamins verbinden und liefern eine Reihe von Farbstoffen, welche dem Naphtolschwarz bezw. Naphtylaminschwarz nahe stehen.

I. Naphtolschwarz aus Amidonaphtolen.

An Stelle von Amidonaphtolsulfosäure, deren Verwendung in der Patentschrift Nr. 58699 (III. Zusatz zum Patente Nr. 39029) beschrieben ist, lassen sich die Amidonaphtole selbst verwenden. Die Waschechtheit der resultirenden Farbstoffe ist in diesem Falle eine grössere. Von den Amidonaphtolen eignen sich am besten die Verbindungen $\beta_1\beta_4$, ferner $\alpha_1\alpha_4$ und $\alpha_1\alpha_3$. Die Darstellung der Farbstoffe schliesst sich vollständig der Bildung der β-Naphtolfarben an.

Die Färbungen zeigen folgende Töne:

Amidonaphtol und α-Naphtylamindisulfosäure:

$\beta_1\beta_4$	$\alpha_1\alpha_4$	$\alpha_1\alpha_3$
violettschwarz,	grauschwarz,	grauschwarz

(Patent Nr. 27346).

II. Naphtylaminschwarz aus Naphtylendiaminen.

Die Naphtylendiamine $\beta_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_4$ und $\alpha_1\alpha_3$ reagiren ganz analog dem β- bezw. α-Naphtylamin, deren Verwendung in der Patentschrift Nr. 50907 (II. Zusatz zum Patent Nr. 39029) beschrieben ist. Es ist der früher gegebenen Vorschrift nichts hinzuzufügen. Die Farbstoffe zeigen auch hier eine bedeutende Intensität und grosse Waschechtheit.

Von den aus m-Phenylendiamin abgeleiteten Producten (Patent Nr. 42992) unterscheiden sie sich wesentlich durch Nüance und Echtheit. Die Producte jenes Patentes sind braun bis rothviolett und können mit Säuren nicht gefärbt werden, während die hier beschriebenen Farbstoffe säureechte schwarze Färbungen liefern.

Naphtylendiamin und α-Naphtylamindisulfosäure:

$\beta_1\beta_4$	$\alpha_1\alpha_3$	$\alpha_1\alpha_4$
violettschwarz,	grünschwarz,	blauschwarz

(Patent Nr. 27346).

III. Naphtylaminschwarz aus Monomethyl(äthyl)-α-naphtylamin.

Die Angaben der Literatur (Limpricht, Ann. **99**, 117; Schiff, Ann. **101**, 90), dass das Monoäthyl-α-naphtylamin nicht darstellbar sei, sind unrichtig. Man erhält dasselbe leicht in analoger Weise wie andere secundäre Amine in Form eines farblosen Oeles. Die Base liefert ein dem Naphtylaminschwarz ganz analoges Product, welches nur im Ton etwas blauer ist. Das Verfahren bleibt das für α-Naphtylamin beschriebene.

Es färben die Combinationen aus:

Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin und:

β-Naphtylamindisulfosäure	blauschwarz,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346)	schwarzblau,
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957).	schwarzblau.

Der Vortheil, welchen dieses Verfahren gegenüber dem in den Patenten Nr. 48924 und 49808 beschriebenen Verfahren bietet, ist ein zweifacher. Das Verfahren ist technisch wesentlich einfacher, da die alkylirten Basen in verdünnter Säure leicht löslich sind und deshalb die bei Benutzung phenylirter Basen nothwendige Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel bei der Reaction fortfällt. Andererseits sind die alkylirten Farbstoffe bedeutend besser löslich als die phenylirten und bleiben auch in Folge ihrer basischen Natur im sauren Färbebade gelöst. Die Färbungen sind ferner säureecht.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der durch Patent Nr. 39029 und dessen Zusätzen geschützten Art, darin bestehend, dass:

a) die Diazoverbindungen von α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346) mit α-Naphtylamin verbunden, das Product weiter diazotirt und combinirt wird mit Amidonaphtolen ($\beta_1\beta_4, \alpha_1\alpha_3, \alpha_1\alpha_4$) oder Naphtylendiaminen ($\beta_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_3$, $\alpha_1\alpha_4$),

b) die Diazoverbindungen von β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346), α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 41957) mit α-Naphtylamin verbunden werden und die Producte weiter diazotirt und combinirt werden mit Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin.

Nr. 71368. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolsulfosäuren aus p-Nitrosophenol.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel.

Zusatz zum Patente Nr. 65236 vom 16. October 1891.

Vom 12. October 1892.

Bei der Behandlung von Nitrosophenol mit wässeriger schwefliger Säure zeigte es sich, dass ersteres sich in letzterer unter Bildung einer Sulfosäure klar auflöst. Die weitere Bearbeitung hat nun ergeben, dass sowohl mit schwefliger Säure als auch mit Bisulfiten p-Amidophenolsulfosäuren entstehen. Es hat also eine ähnliche Reaction stattgefunden, wie sie dem durch Patent Nr. 65236 geschützten Verfahren zu Grunde liegt. Die Nitrosogruppe wird reducirt, die schweflige Säure wirkt *in statu nascendi* sulfurirend.

Dementsprechend erhält man nun nach vorliegender Erfindung diese Sulfosäuren in folgender Weise:

1. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrosophenol.

In eine Suspension von 9 kg feuchtem = 6,3 kg trockenem Nitrosophenol in 50 Liter Wasser leitet man unter gelindem Erwärmen schweflige Säure. Nach eingetretener Lösung des Nitrosophenols kocht man auf und lässt dann vollständig erkalten. Man filtrirt von der unter 3. näher beschriebenen, in Wasser schwer löslichen Sulfosäure ab, neutralisirt mit Soda, dampft auf ein kleines Volumen ein und versetzt mit überschüssiger concentrirter Salzsäure. Die ausgeschiedene Salzmasse wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das saure Natriumsalz der p-Amidophenoldisulfosäure krystallisirt nach dem Erkalten der Lösung in flachen Nadeln heraus. Die alkalische Lösung der Säure zeigt stark blaue Fluorescenz.

2. Durch Kochen einer Lösung von Nitrosophenol in Natriumbisulfit mit Salzsäure.

9 kg feuchtes Nitrosophenol (= 6,3 kg trocken) werden in 35 kg Natriumbisulfitlösung von 30° B. eingetragen. Das Nitrosophenol löst sich dabei unter Temperatursteigerung auf. Man versetzt mit 30 Liter concentrirter Salzsäure und kocht einige Zeit. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wird von der Lauge getrennt und mit heissem Wasser aufgenommen, wobei die unter 3. beschriebene, in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich das saure Natronsalz einer p-Amidophenolsulfosäure in verfilzten Nadeln aus. Dasselbe ist identisch mit dem Natronsalz der α-Säure des Patentes Nr. 65236.

3. Durch Einkochen einer Lösung des Nitrosophenols in Natriumbisulfit und Ausfällen mit Salzsäure.

Hierbei bildet sich die unter 1. und 2. erwähnte, in Wasser sehr schwer lösliche Sulfosäure in Hauptmenge. Diese Sulfosäure ist wahrscheinlich als p-Amidophenolmonosulfosäure aufzufassen. Amidophenoldisulfosaures Natrium bildet sich bei dieser Reaction nur in kleiner Menge. Zur Gewinnung der beiden Körper verfährt man z. B. in folgender Weise: Die Lösung von 9 kg feuchtem Nitrosophenol (= 6,3 kg trocken) in 34 kg Natriumbisulfitlösung von 30° B. wird eingekocht, bis reichliche Salzausscheidung beginnt. Man fügt sodann 50 kg concentrirte Salzsäure hinzu und lässt erkalten. Die Salzmasse wird abgesaugt und mit heissem Wasser aufgenommen. Hierbei bleibt die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zurück. Zur Reinigung wird dieselbe aus viel heissem Wasser umkrystallisirt oder nochmals in Soda gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in fast quadratischen Blättchen oder in langen Nadeln, je nach Concentration und Art der Abkühlung der Lösungen. In kohlensauren Alkalien löst sich die Säure leicht auf. Die alkalische Lösung zeigt zum Unterschied von den vorher beschriebenen Disulfosäuren so gut wie gar keine Fluorescenz.

Aus der Mutterlauge von dieser Sulfosäure lässt sich durch Eindampfen das saure Natronsalz einer Amidophenoldisulfosäure gewinnen, welche, wie die unter 1. und 2. dargestellten disulfosauren Salze, in alkalischer Lösung stark blaue Fluorescenz zeigt. Die aus Nitrosophenol vermittelst dieser Reactionen erhältlichen Sulfosäuren sollen zur Farbstoffdarstellung und zu photographischen Zwecken Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von p-Amidophenolsulfosäuren mittelst des durch Patent Nr. 65236 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man p-Nitrosophenol an Stelle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Natriumbisulfit behandelt.
2. Das durch Anspruch 1. gekennzeichnete Verfahren in der Weise abgeändert, dass man das p-Nitrosophenol durch Einwirkung von schwefliger Säure anstatt von Natriumbisulfit in p-Amidophenolsulfosäure überführt.

Nr. 71377. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan und den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Benzidin.

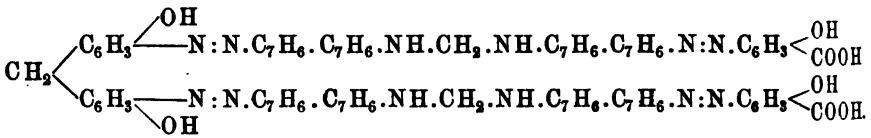
L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Vom 14. März 1893.

Werden die Tetrazoverbindungen der in der Patentschrift Nr. 66737 und dem Zusatzpatente Nr. 68920 beschriebenen Condensationsproducte aus Formaldehyd einerseits und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin

andererseits, im Verhältniss gleicher Molecüle mit Anilinsulfosäuren, Naphtylaminsulfosäuren oder Oxybenzoësäuren zusammengebracht, so entstehen unlösliche Zwischenproducte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten.

Dieselben lassen sich zur Darstellung von Polyazofarbstoffen verwenden. Lässt man zwei gleiche oder verschiedene Molecüle genannter Zwischenproducte auf 1 Mol. Dioxydiphenylmethan einwirken, so entstehen Substanzen, welche die Azogruppe viermal enthalten. Der Farbstoff, der z. B. erhalten wird aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. des Zwischenproductes, gebildet aus 1 Mol. Tetrazotolidinformaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, besitzt folgende Constitutionsformel:



Eines der neuen Zwischenproducte lässt sich auch durch ein bekanntes, aus Benzidin oder Tolidin erhaltenes Zwischenproduct ersetzen, oder es kann an Stelle eines solchen ein einfacher Diazokörper treten, wie z. B. Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure u. s. w.; im letzteren Falle besitzt der resultirende Körper drei Azogruppen.

Aus der Reihe der beschriebenen neuen Farbstoffclasse werden als technisch wichtige Farbstoffe folgende angeführt:

I. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct, gebildet aus 1 Mol. Tetrazotolidinformaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure.

21,8 kg Tolidinformaldehyd werden mit Hülfe von 40 kg Salzsäure von 21° B. und 7 kg Natriumnitrit in gewohnter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt. Dieselbe lässt man alsdann in eine Lösung von 7,5 kg Salicylsäure, 69 kg kaustischer Soda von 30 Proc. in ungefähr 300 Liter Wasser unter gutem Umrühren einfliessen. Das nach zwei- bis dreistündiger Einwirkungsdauer gebildete Zwischenproduct stellt einen dunkelbraunen Niederschlag dar; derselbe wird in eine Lösung von 5 kg Dioxydiphenylmethan, 5 kg kaustischer Soda und ungefähr 200 Liter Wasser eingetragen. Der neue Farbstoff bildet sich nach kurzer Zeit als hellrothbraun gefärbter Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, gepresst und getrocknet; er stellt alsdann ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolett. Beim Erwärmen mit Natronlauge findet unter Entwickelung von Formaldehyd theilweise Zersetzung statt.

II. Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und Tolidinformaldehyd-diazo-dioxydiphenylmethan-salicylsäure.

Das nach Beispiel I. dargestellte Zwischenproduct trägt man in eine Lösung von 10 kg Dioxydiphenylmethan und 10 kg kaustischer Soda in ungefähr 400 Liter Wasser ein. Nach kurzem Stehen setzt man eine aus 4,6 kg Anilin, 15 kg Salzsäure und 3,5 kg Nitrit dargestellte Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu. Die Reactionsmasse färbt sich bald citronengelb und nach kurzer Einwirkungsdauer ist die Bildung des Trisazofarbstoffes beendet. Derselbe ist nur wenig löslich in heissem Wasser und kommt daher am besten als Paste zur Verwendung. Die Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle ist gelb, die Lösung des getrockneten Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure braunroth. Beim Erwärmen mit Natronlauge findet unter Entwickelung von Formaldehyd theilweise Zersetzung statt.

III. Farbstoff aus Diazobenzolsulfosäure und Tolidinformaldehyd-disazo-dioxydiphenylmethan-salicylsäure.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes ersetzt man in obigem Beispiel II. die 4,6 kg Anilin durch 9,7 kg sulfanilsaures Natron. Der erhaltene Trisazofarbstoff ist in heissem Wasser wenig löslich und gelangt am besten als Paste zur Verwendung. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle gelb, seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist carminroth. Beim Erwärmen mit Natronlauge findet ebenfalls theilweise Zersetzung statt.

IV. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazo-tolidin-formaldehyd-α-naphthionsäure".

Die aus 21,8 kg Tolidin-formaldehyd, 40 kg Salzsäure von 21° B. und 7 kg Nitrit dargestellte Tetrazoverbindung lässt man einfliessen in eine Lösung von 12,3 kg naphthionsaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron in ungefähr 300 Liter Wasser. Nach dreistündiger Einwirkungsdauer wird das erhaltene, einen dunkelbraunen Niederschlag darstellende Zwischenproduct in eine Lösung von 5 kg Dioxydiphenylmethan, 5 kg kaustischer Soda und 40 kg kohlensaurem Natron in etwa 200 Liter Wasser eingetragen. Nach mehrstündiger Einwirkungsdauer bei gewöhnlicher Temperatur wird zur Vollendung der Reaction auf 60 bis 70° C. erwärmt und abfiltrirt.

Der neue Farbstoff stellt getrocknet ein hellrothes, in kochendem Wasser lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle orange. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist violett.

V. Farbstoff aus 1 Mol. Dioxydiphenylmethan und 2 Mol. Zwischenproduct „Tetrazo-dianisidin-formaldehyd-α-naphthionsäure".

Man ersetzt in Beispiel IV. die 21,8 kg Tolidin-formaldehyd durch 25 kg Dianisidin-formaldehyd. Der getrocknete Farbstoff stellt ein grünlich braunes, metallisch glänzendes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar und färbt ungebeizte Baumwolle roth.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolett.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenproduct aus 1 Mol. Salicylsäure oder Naphthionsäure und 1 Mol. des Tetrazoderivates eines der in Patent Nr. 66737 und Patent Nr. 68920 beschriebenen Condensationsproducte aus Formaldehyd und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin darstellt.
2. Darstellung von gelben, orangen und rothen substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazo-tolidin-formaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, oder 1 Mol. Tetrazo-tolidin-formaldehyd und 1 Mol. Naphthionsäure, oder 1 Mol. Tetrazo-dianisidin-formaldehyd und 1 Mol. Naphthionsäure.
3. Darstellung von gelben substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1. durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazo-tolidin-formaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, und 1 Mol. Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure.

Nr. 71442. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Nitrosoresorcinazofarbstoffe, welche sich von Amidocarbonsäuren ableiten.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 23. October 1892.

Es ist bekannt, dass sich Resorcinfarbstoffe nitrosiren lassen, jedoch ebenso bekannt, dass diese Art Azofarbstoffe, wie sie in dem erloschenen Patente Nr. 46479 beschrieben sind, für die Technik werthlos geblieben sind, weil sie nur in geringem Grade die ihnen in genannter Patentschrift zugeschriebene Eigenschaft besitzen, als Nitrosofarbstoffe Beizen anzufärben.

Dagegen hat sich gezeigt, dass die Nitrosoverbindungen der aus den Diazoverbindungen aromatischer Amidocarbonsäuren und Resorcin

entstehenden Azofarbstoffe im Gegensatz zu den Producten der Patentschrift Nr. 46479 von technischer Bedeutung sind, da sie im hervorragenden Maasse die Fähigkeit besitzen, mit Metallbeizen feste und beständige Lacke zu bilden.

Es macht sich hier, ebenso wie bei den Producten der Patentschriften Nr. 51504, 55649, 58415, 59081 und 63069, der Einfluss der Carboxylgruppe bemerkbar, indem diese vor allem den genannten Azofarbstoffen die beizenfärbenden Eigenschaften, welche durch die Nitrosogruppe noch erhöht werden, ertheilt.

Von aromatischen Amidocarbonsäuren werden verwendet:

o-, m- und p-Amidobenzoësäure,
o- und p-Amidosalicylsäure,
Amidokresolcarbonsäuren,
Amido-p-oxybenzoësäuren,
Amidophtalsäure und
Amidophenoläthercarbonsäuren

(die z. B. leicht aus Oxybenzoësäuren durch auf einander folgendes Alkyliren, Nitriren und Reduciren zu erhalten sind).

Die Combinationen der Diazoverbindungen dieser Amidocarbonsäuren mit Resorcin (zu gleichen Molecülen) erfolgt in bekannter Weise.

Das Verfahren zur Ueberführung der erhaltenen Resorcinazocarbonsäuren in ihre Nitrosoverbindungen besteht darin, dass man 1 Mol. derselben in Alkali löst, die erhaltene Lösung mit 1 Mol. eines Nitrits versetzt, mit Eis auf 0° abkühlt und nun eine Mineralsäure im Ueberschuss hinzufügt.

Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltrirt und ausgewaschen.

Beispiel. 27,5 Gewichtstheile des Farbstoffes aus diazotirter p-Amidosalicylsäure und Resorcin werden unter Zugabe von 4 Gewichtstheilen Natriumhydroxyd in der nöthigen Menge Wasser gelöst; die Lösung wird alsdann mit 7 Gewichtstheilen Natriumnitrit, in 35 Thln. Wasser gelöst, versetzt, mit Eis auf 0° abgekühlt und mit 25 Gewichtstheilen Salzsäure (20° B.) allmälig unter beständigem Umrühren angesäuert. Man lässt das Ganze 12 Stunden lang stehen, filtrirt dann ab und wäscht aus. Man erhält so den Farbstoff in Gestalt einer braunen Paste, die auf chromgebeizter Wolle rothbraune Töne erzeugt.

In analoger Weise werden die übrigen Nitrosoresorcinazofarbstoffe erhalten, die sämmtlich rothe bis braune Pasten vorstellen und deren Ausfärbungen auf chrom- oder eisengebeizter Wolle sich als echt gegen den Einfluss der Walke erweisen.

Die freien Farbstoffe sind in Wasser fast unlöslich, die Alkalisalze lösen sich mit rother bis brauner Farbe in Wasser auf.

Die erhaltenen Nüancen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nitrosofarbstoffe aus Resorcin und diazotirter	1 proc. Ausfärbung mit Chrombeize	1 proc. Ausfärbung mit Eisenbeizen
o-Amidobenzoësäure	gelbbraun	olive
m-Amidobenzoësäure	gelbbraun	olive
p-Amidobenzoësäure	braungelb	olive-gelbbraun
Amidophtalsäure	gelbbraun	gelbolive
o-Amidosalicylsäure	braunroth	olivebraun
p-Amidosalicylsäure	rothbraun	olivebraun
Amido-p-oxybenzoësäure	braunroth	olivebraun
Amidophenoläther-p-carbonsäure	braungelb	gelbolive
Amido-o-kresotinsäure	rothbraun	olivebraun
Amido-m-kresotinsäure	gelbbraun	olive
Amido-p-kresotinsäure	braunroth	olivebraun

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Nitrosoresorcinfarbstoffen, die im Molecül mindestens je eine Nitroso- und eine Carboxylgruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus diazotirten aromatischen Amidocarbonsäuren und Resorcin erhältlichen Resorcinazofarbstoffe nitrosirt.
2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Benutzung von:

   o-, m- oder p-Amidobenzoësäure,
   Amidophtalsäure,
   o- oder p-Amidosalicylsäure,
   Amido-p-oxybenzoësäure,
   Amidophenoläthercarbonsäuren,
   Amido-o-, -m- oder -p-kresotinsäure.

Nr. 71487. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Mittelstellung enthalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 17. März 1891.

In der Patentschrift Nr. 55648 ist bereits darauf hingewiesen, dass die aus Diazokörpern und Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung entstehenden Farbstoffe eine freie Amidogruppe besitzen, welche sich diazotiren lässt. Auf diese Thatsache gründet sich das folgende Verfahren:

Farbstoffe aus Tetrazokörpern und Amidonaphtoldisulfosäure H werden diazotirt und mit einer Reihe von Phenolen und Aminen combinirt.

Je nachdem man nun 1 oder 2 Mol. salpetriger Säure einwirken

lässt, erhält man die halb oder ganz diazotirten H-Säurederivate und entsprechend bei weiterer Combination zwei Reihen von Farbstoffen.

Beispiel I.

91,8 kg des blauen Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. H-Säure werden in saurer Lösung mit 7 kg Nitrit diazotirt, es entsteht sofort die grünblau gefärbte Diazoverbindung. Die Farbe derselben geht durch Alkalien in Violett über. Lässt man die Diazoverbindung in eine alkalische Lösung von 11 kg Resorcin einlaufen, so entsteht ein Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle grün färbt.

Beispiel II.

91,8 kg des blauen Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H werden in Wasser gelöst. Man säuert an und giebt 14 kg salpetrigsaures Natron hinzu. Es tritt sofort Grünfärbung ein und 1 Thl. der Tetrazodisazoverbindung scheidet sich aus. Diese Verbindung ist in verdünnten Säuren mit dunkelgrüner Farbe löslich. Alkalien bewirken einen Farbenumschlag in Braun und schliesslich in Violett und Blau (Farbstoff der Dioxydisulfosäure). In alkalischer Lösung ist die Verbindung leicht zersetzlich; Combinationen in alkalischer Lösung (mit Naphtol z. B.) sind daher nur bei niederer Temperatur (0°) vorzunehmen, am besten gelingen die Combinationen in saurer Lösung.

Wird die grüne Tetrazoverbindung in eine salzsaure Lösung von 29 kg α-Naphtylamin gebracht, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag. Dieser Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. Die Färbung ist waschecht.

Beispiel III.

85 kg des Farbstoffes aus 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. H-Säure werden zusammen mit 7 kg Nitrit in 1000 Liter Wasser gelöst. Mit 30 kg Salzsäure wird hierauf angesäuert. Die Diazoverbindung scheidet sich grösstentheils aus. Trägt man dieselbe in eine alkalische Lösung von 14,4 kg α-Naphtol ein, so entsteht eine blauschwarz gefärbte Lösung, aus welcher der Farbstoff mit Kochsalz niedergeschlagen wird. Dieser färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Beispiel IV.

85 kg des im Beispiel III. genannten Farbstoffes werden mit 14 kg Nitrit gelöst und 60 kg Salzsäure hinzugegeben. Die grünschwarz gefärbte Tetrazoverbindung wird in die alkalische Lösung von 29 kg α-Naphtol eingetragen. Der Farbstoff scheidet sich in Form eines schwarzen Niederschlages aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle grauschwarz.

In analoger Weise werden die anderen Farbstoffe der Gruppe

gewonnen. Im Allgemeinen zeigen dieselben dunkle Töne. Die durch einfache Diazotirung gebildeten Farbstoffe zeigen sattere, grüne bis blauschwarze Nüancen, während die aus doppelter Diazotirung hervorgegangenen Substanzen mehr graugrüne bis grauschwarze Töne färben. Sämmtliche Farbstoffe haben eine grosse Affinität zur ungebeizten Baumwolle. Ihre Lichtechtheit ist hervorragend. Bei dem als Ausgangsmaterial dienenden Disazofarbstoff ist die Natur des dazu verwendeten p-Diamins von nebensächlicher Bedeutung und fast ohne Einfluss auf die Nüance. Es wird das gleiche Resultat erzielt, wenn statt des Benzidinfarbstoffes die analogen, in alkalischer Lösung gebildeten Farbstoffe aus Methylbenzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin und Amidonaphtoldisulfosäure H verwendet werden. Die zur Anwendung kommenden Phenole und Amine üben hingegen einen wesentlichen Einfluss auf die Nüance der resultirenden Farbstoffe. Dieses ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Die genannten Disazofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle:

	Einfach diazotirt und combinirt mit	Doppelt diazotirt und combinirt mit
Phenol	schwarz	grau
Resorcin	grün	grüngrau
m-Phenylendiamin	schwarz	grauschwarz
m-Toluylendiamin	schwarz	grauschwarz
α-Naphtylamin	dunkelblau	schwarzblau
β-Naphtylamin	blau	schwarzblau
α-Naphtol	blau	grauschwarz
β-Naphtol	blauschwarz	schwarz
$\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	blauschwarz	grauschwarz
$\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	blauschwarz	grauschwarz

Da die als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffe selbst ungebeizte Baumwolle färben und da die Tetrazoderivate derselben an der Faser haften, so kann das beschriebene Verfahren auch auf der Faser selbst unter den für diese Methode bekannten Cautelen zur Ausführung kommen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und analogen Körpern und 2 Mol. H-Säure einfach oder doppelt diazotirt und mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen der allgemeinen Formel:

$$R\begin{cases} N{=}N-(\text{H-Säure})-N{=}N-R' \\ N{=}N-(\text{H-Säure}) \end{cases}$$

bezw. $R<\begin{matrix}N{=}N{-}(H\text{-Säure}){-}N{=}N{-}R'\\ N{=}N{-}(H\text{-Säure}){-}N{=}N{-}R'\end{matrix}$

combinirt werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die aus 2 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H und 1 Mol. der Tetrazoderivate von Benzidin, Methylbenzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung gewonnenen Farbstoffe einfach oder doppelt diazotirt und mit 1 bezw. 2 Mol. Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtol, $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure, $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolsulfosäure verbunden werden.

Nr. 71969. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von reinem p-Xylidin.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 17. Februar 1893.

Während die Reindarstellung des as-m-Xylidins — besonders nach dem erloschenen Patente Nr. 39947 — keinerlei Schwierigkeiten bietet, fehlte es bislang an einer Methode, das technisch werthvolle p-Xylidin bequem aus dem rohen Xylidin zu isoliren. Vielfaches Umkrystallisiren der Salze des rohen p-Xylidins führt nur höchst unvollkommen zum Ziel, und auch die Methode von Witt (erloschenes Patent Nr. 34854) dürfte technisch kaum verwerthbar sein.

Es ist nun eine äusserst bequeme Methode gefunden worden, die sehr schnell zu einem vollkommen reinen p-Xylidin führt und technisch mit grösster Leichtigkeit auszuführen ist. Dieselbe gründet sich darauf, dass das p-Xylidin im Gegensatz zu seinen Isomeren eine sehr gut krystallisirende Benzylidenverbindung giebt, die sich leicht rein isoliren lässt und beim Zerlegen mit Säuren wieder Benzaldehyd und reines p-Xylidin giebt, während die Benzylidenverbindung des m-Xylidins flüssig ist und bis jetzt noch in keiner Weise zum Erstarren gebracht werden konnte.

Zur Darstellung von p-Xylidin nach dem vorliegenden Verfahren nimmt man am besten ein von m-Xylidin möglichst freies Xylidin, da die Gegenwart von viel Benzyliden-m-xylidin die Krystallisation des Benzyliden-p-xylidins sehr verlangsamt. Sehr zweckmässig wird man dabei z. B. von einem rohen p-Xylidin, wie man es nach Abtrennung der Hauptmenge des m-Xylidins aus Handelsxylidin nach dem Verfahren des erloschenen Patentes Nr. 39947 erhält, ausgehen.

Beispiel: 121 kg rohes p-Xylidin werden mit 106 kg Benzaldehyd vermischt und durchgerührt. Die Masse erwärmt sich auf ca. 60° unter Wasserabscheidung. Durch äussere Wärmezufuhr kann man die Reaction beschleunigen. Das gebildete Wasser trennt man

entweder durch Absitzenlassen der warmen Masse in geeigneten hohen Gefässen, wobei es sich oben ansammelt, oder aber man verdampft es durch längeres Erwärmen. Das rückständige Oel krystallisirt beim Erkalten und erstarrt schliesslich zu einem öldurchtränkten Krystallbrei.

Die Krystallisation ist meist nach 24 Stunden beendet. Durch Pressen und Centrifugiren entfernt man das anhaftende Oel, und durch Waschen mit Sprit kann das Product leicht weiter gereinigt werden. Diese feste Benzylidenverbindung krystallisirt leicht in schönen, schwach gelb gefärbten Krystallen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 102 bis 103°. Die Zersetzung geschieht durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure etc. und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf.

Der erhaltene Benzaldehyd kann direct wieder zur Darstellung neuer Benzylidenverbindung dienen.

Aus dem Destillationsrückstande bläst man dann nach Zusatz von Alkalilauge oder Kalkmilch das p-Xylidin ab. Das so erhaltene p-Xylidin ist ganz rein, siedet bei 213,5° und erstarrt beim Abkühlen schnell zu einer bei 15° schmelzenden weissen Krystallmasse (s. Michel, Ber. 26, 39). Die ölig abfallenden Benzylidenverbindungen werden auf gleiche Weise in Benzaldehyd und rohes Xylidin gespalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von reinem p-Xylidin, darin bestehend, dass man Xylidingemische mit Benzaldehyd condensirt, das feste Benzyliden-p-xylidin von den Isomeren trennt und dasselbe wieder in seine Componenten spaltet.

Nr. 72173. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung nitrirter Basen aus Benzylidenverbindungen primärer aromatischer Monamine.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 26. November 1892.

Bekanntlich müssen bei der Nitrirung von aromatischen Basen meist die Amidogruppen durch Einführung von Acetyl-, Benzol- etc. Resten geschützt werden. Man erhält dabei gewöhnlich mehrere isomere Nitrokörper. Eine andere Methode besteht darin, die schwefelsauren Salze der Basen, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, bei möglichst niedriger Temperatur (unter 0°) zu nitriren. Auch bei diesem Verfahren entstehen meist isomere Nitroderivate zu gleicher Zeit (Anilin giebt m- und p-Nitranilin, β-Naphtylamin giebt $\beta_1\alpha_4$- und $\beta_1\alpha_3$-Nitro-β-naphtylamin etc.); zugleich aber findet bei dieser Art der Nitrirung oft starke Harz- und Schmierenbildung statt, die die Ausbeute herabdrückt.

Es wurde nun eine neue Methode der Nitrirung aromatischer Basen gefunden, die sofort sehr reine und meist einheitliche Nitrobasen liefert. Das Verfahren besteht darin, dass die Basen zunächst mit

Benzaldehyd zu den bekannten Benzylidenverbindungen condensirt und diese dann nitrirt werden.

Die Benzylidenverbindungen, die durch Erwärmen der primären aromatischen Amine mit Benzaldehyd und Trennen der unteren Schicht (Benzylidenverbindung) von der oberen (Wasser) in einfacher Weise hergestellt werden können, enthalten den Benzaldehydrest bekanntlich in sehr lockerer Bindung und sind besonders unbeständig gegen verdünnte Mineralsäuren. Sie werden daher schon in der Kälte durch verdünnte Säuren, wie Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure etc., wieder unter Abscheidung des Benzaldehyds und Bildung des entsprechenden Salzes der angewendeten Base zerlegt. Eine solche Zerlegung findet jedoch nicht statt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, da hier das zur Spaltung der Benzylidenverbindung nothwendige Wasser fehlt. Auch gegen Schwefelsäure, welche nicht allzu grosse Mengen von Wasser enthält, sind die Benzylidenverbindungen noch beständig, denn die Lösungen derselben, z. B. in Schwefelsäure von 60° B., riechen noch nicht nach Benzaldehyd. Ferner wurden die Benzylidenverbindungen auch durch Essigsäure nicht zerlegt.

Die Nitrirung derselben geht überraschend glatt und ohne Harzbildung vor sich. Man kann dabei entweder in der Weise verfahren, dass man in die Lösung der Benzylidenverbindung in concentrirter Schwefelsäure die berechnete Menge Salpetersäure oder eines Nitrates oder aber eine Mischung von Salpetersäure (bezw. eines Nitrates) mit Schwefelsäure einträgt. Durch passende Kühlung vermeidet man eine allzu grosse Temperaturerhöhung. Bei der Operation des Nitrirens erleidet die Benzylidenverbindung noch keine Zersetzung, da das durch den Eintritt der Nitrogruppen in den aromatischen Kern frei werdende Wasser sofort von der anwesenden Säure gebunden wird.

Die Aufarbeitung der Reactionsmasse geschieht in der Weise, dass nach Beendigung der Nitrirung mit Wasser verdünnt wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei und es sind nun die Bedingungen gegeben, unter denen sich die Benzylidenverbindung in ihre Componenten spaltet. Durch einen Dampfstrom wird der wieder abgespaltene Benzaldehyd übergetrieben, was in kurzer Zeit möglich ist, und so quantitativ wiedergewonnen. Aus der rückständigen Flüssigkeit erhält man durch Verdünnen mit Wasser und eventuell durch Ausfällen mit Alkali die nitrirte Base, und zwar sofort in reiner Form.

Beispiel I.

18,1 kg Benzylidenanilin werden in 70 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, wobei man die Temperatur bis auf 50° steigen lässt; dann wird abgekühlt und mit einem Gemisch von 10,8 kg Salpetersäure von 40° B. und der gleichen Menge Schwefelsäure zwischen 5 und 10° nitrirt.

Nach kurzem Stehen wird die Masse in einem Kessel mit circa dem gleichen Volumen Wasser versetzt und aus der heiss gewordenen Flüssigkeit der abgespaltene Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand giebt nach dem Erkalten (oder Abkühlen durch Zusatz von Eis) beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Krystallbrei von p-Nitranilin. Die Ausscheidung wird durch Abstumpfung des grösseren Theiles der Säure mit Alkali eine vollständige. Das ausgeschiedene Product ist reines p-Nitranilin; aus Alkohol umkrystallisirt, zeigen alle Krystallisationen bis zu denen der letzten Mutterlauge den Schmelzpunkt 148° des p-Nitranilins. Die Ausbeute entspricht über 90 Proc. der Theorie. Der Benzaldehyd, der nur mit ganz geringen Verlusten wiedergewonnen wird, kann sofort zur Darstellung von p-Nitranilin wieder verwendet werden.

Beispiel II.

12,3 Gewichtstheile p-Anisidin werden in 50 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und 10,1 Gewichtstheile fein gepulverter Kalisalpeter allmälig eingetragen. Die Temperatur hält man zweckmässig unter 15°. Nach kurzem Stehen mischt man mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt den Benzaldehyd mit einem Dampfstrom über; die rückständige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei, der das schwer lösliche Sulfat der Nitrobase darstellt. Die aus diesem Salz in bekannter Weise isolirte freie Base stellt, aus Alkohol krystallisirt, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 60° dar.

Ersetzt man in obigen Beispielen das Benzylidenanilin oder das Benzylidenanisidin durch andere Benzylidenverbindungen, so gelangt man in ganz analoger Weise zu den entsprechenden Nitroaminen. Bislang wurden auf diesem Wege noch die Nitroverbindungen des o- und p-Toluidins, des m-Xylidins, sowie des o-Anisidins dargestellt. Aus Benzyliden-p-toluidin wurde das o-Nitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 88°, aus Benzyliden-o-toluidin wesentlich das Nitro-o-toluidin vom Schmelzpunkt 107°, aus Benzyliden-m-xylidin das Nitro-m-xylidin vom Schmelzpunkt 123° und aus Benzyliden-o-anisidin ein Nitro-o-anisidin vom Schmelzpunkt 117° erhalten.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen aromatischer primärer Monamine, darin bestehend, dass man die Benzylidenverbindungen der primären Amine nitrirt und die erhaltenen Benzylidenverbindungen in ihre Componenten spaltet.
2. Die Ausführung des durch Anspruch I. geschützten Verfahrens unter Anwendung von Benzylidenanilin, Benzyliden-o-toluidin, Benzyliden-p-toluidin, Benzyliden-m-xylidin, Benzyliden-o-anisidin und Benzyliden-p-anisidin.

Nr. 72391. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung direct färbender Disazofarbstoffe aus p-Diamidobenzol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patente Nr. 40740 vom 2. December 1886.

Vom 17. September 1891.

Im Hauptpatent ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung substantiver Farbstoffe mittelst der Tetrazoverbindung aus p-Diamidoazobenzol: combinirt man nun an Stelle der daselbst genannten Sulfosäuren des Naphtylamins bezw. Naphtols die folgenden Verbindungen: α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776), α-Naphtoldisulfosäure δ (Patent Nr. 40571), Dioxynaphtalinmonosulfosäure σ (erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 40571), Amidonaphtolmonosulfosäure γ (Patent Nr. 53076) mit Tetrazo-azobenzol, so entstehen neue, technisch werthvolle Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbade violettblau bis blaugrau färben.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist das gleiche wie das im Hauptpatente beschriebene; auf 1 Mol. Tetrazoverbindung gelangen 2 Mol. der Sulfosäuren — am besten in alkalischer Lösung — zur Anwendung. Man erhält hierbei folgende Nüancen: durch Combination mit α-Naphtoldisulfosäure ε violettblau, α-Naphtoldisulfosäure δ violettblau, Dioxynaphtalinmonosulfosäure σ grünblau, Amidonaphtolmonosulfosäure γ blaugrau.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch das Patent Nr. 40740 geschützten Verfahren, bestehend in dem Ersatz der daselbst angeführten Sulfosäuren durch α-Naphtoldisulfosäure ε (Patent Nr. 45776), α-Naphtoldisulfosäure δ (Patent Nr. 40571), Dioxynaphtalinmonosulfosäure σ (erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure δ des Patentes Nr. 40571) und Amidonaphtolmonosulfosäure γ (Patent Nr. 53076).

Nr. 72392. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Homologen des Diamidoazobenzols.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 40740 vom 2. December 1886.

Vom 19. Januar 1892.

In der Patentschrift Nr. 40740 ist ein Verfahren zur Darstellung substantiver Farbstoffe beschrieben, welche sich von der Tetrazoverbindung des Diamidoazobenzols ableiten.

Der erfolgreichen Verwerthung dieser Farbstoffe stand die umständliche und wenig ergiebige Darstellungsart der Nietzki'schen Base entgegen.

Es wurde nun gefunden, dass man an Stelle des Diamidoazobenzols mit Vortheil das leichter zugängliche homologe p-Amidobenzolazo-p-xylidin verwenden kann.

Die letztgenannte Diamidobase kann in glatt verlaufender Weise dargestellt werden durch Combination von p-Nitrodiazobenzol mit p-Xylidin und Reduction des entstehenden Nitroamidoazokörpers mittelst Schwefelalkalien; die auf diese Weise erhaltene Base, welcher nach ihrer Entstehung die Constitution

$$NH_{2[4]}C_6H_{4[1]}N = N_{[1]}.C_6H_2\begin{cases}NH_{2[4]}\\CH_{3[3]}\\CH_{3[6]}\end{cases}$$

zukommt, bildet bronzeglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 160 bis 162°, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe. In Alkohol und Benzol löst sie sich leichter mit gelbrother Farbe. Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure ist dunkel gelbroth gefärbt.

Die Darstellung der Farbstoffe aus dem p-Amidobenzolazo-p-xylidin mag an folgendem Beispiel erläutert werden.

2,4 kg p-Amidobenzolazo-p-xylidin werden unter Zusatz von 7,2 kg Salzsäure von 20° B. in 300 Liter Wasser gelöst. Zur entstandenen Lösung giebt man 100 kg Eis und lässt sodann eine Auflösung von 1,4 kg Nitrit in 20 Liter Wasser einfliessen. Man lässt einige Minuten stehen und rührt hierauf die Tetrazolösung in eine Auflösung von 5 kg Amidonaphtolmonosulfosäure γ und 15 kg calcinirter Soda in 400 Liter Wasser ein. Durch ca. halbstündiges Erwärmen des Flüssigkeitsgemisches auf etwa 80° C. wird die Bildung des neuen Farbstoffes vervollständigt, der dann durch Zusatz von etwas Kochsalz völlig ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle blaustichig grauschwarz bis schwarz.

Verwendet man in vorstehendem Beispiel an Stelle der Amidonaphtolmonosulfosäure γ die äquivalente Menge von α-naphtolmonosulfosaurem Natron (Nevile-Winther) bezw. von β-naphtoldisulfosaurem Natron R, so erhält man einen substantiven Farbstoff, der Baumwolle blauviolett bezw. blau anfärbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Trisazofarbstoffen aus Homologen des p-Diamidoazobenzols, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes Nr. 40740 das Diamidoazobenzol ersetzt durch das p-Amidobenzolazo-p-xylidin und die daraus entstehende Tetrazoverbindung mit Amidonaphtolsulfosäure γ, α-Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther) oder β-Naphtoldisulfosäure R combinirt.

Nr. 72393. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 7. Februar 1892.

Die Oxyäther des p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalins, die man durch Reduction der aus p-Nitrodiazobenzol und den α-Amido-β-naphtoläthern entstehenden Nitroamidoazokörper mittelst Schwefelalkalien erhält, liefern bei Einwirkung von salpetriger Säure Tetrazoverbindungen, welche sich mit gewissen Sulfosäuren der Naphtole, sowie des Amidonaphtols zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Diese Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im alkalischen oder salzhaltigen Bade zu färben; auf Wolle können sie in einer salzhaltigen Flotte fixirt werden.

Von den entsprechenden Farbstoffcombinationen aus der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalins unterscheiden sich die Producte des vorliegenden Patentes durch eine blaustichigere und reinere Nüance.

Beispiel: 30,6 kg p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalin werden in Wasser auf Zusatz von ca. 60 kg concentrirter Salzsäure gelöst und mittelst einer Lösung von 14 kg Nitrit diazotirt. Die orangerothe Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 44,8 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther) einlaufen; es bildet sich sofort ein schwarzblauer Niederschlag. Nach längerem Stehen erwärmt man die Mischung und salzt, wenn es nöthig sein sollte, den ziemlich schwer löslichen Farbstoff völlig aus. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle graublau.

Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure durch 69,6 kg β-naphtoldisulfosaures Natron (R-Salz), so entsteht ein Farbstoff von etwas blauerer Nüance; combinirt man die wie oben dargestellte Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalins mit 48 kg γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) in alkalischer Lösung, so wird ein schwarzblauer Farbstoff erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalins mit je 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther), β-Naphtoldisulfosäure R oder γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) combinirt wird.

Nr. 72394. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 31. März 1892.

Die von Meldola beschriebene (Chem. Soc. Journ. 43, 432) und als p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin bezeichnete Diamidobase lässt sich schrittweise diazotiren, so dass bei Einwirkung von salpetriger Säure zunächst nur eine der beiden Amidogruppen in die Diazogruppe übergeführt wird.

Die auf diese Weise gewonnene Diazoverbindung vereinigt sich mit den Sulfosäuren der Amine, Phenole und Amidophenole zu Farbstoffen, welche sowohl ungebeizte Baumwolle als auch Wolle färben und sich zum grossen Theil durch bemerkenswerthe Lichtechtheit und Waschechtheit auszeichnen.

Beispiel: 26,2 kg p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin werden mit 60 kg concentrirter Salzsäure und ca. 1300 Liter Wasser angerührt; zu der abgekühlten tiefrothen Lösung giebt man eine wässerige Lösung von 6,9 kg Nitrit (100 Proc.); die entstehende orangerothe Lösung der Diazoverbindung fügt man zu einer bis zum Schluss alkalisch gehaltenen Lösung von 34,8 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium (R-Salz). Es entsteht hierbei sofort ein blauschwarzer Niederschlag; nach längerem Stehen wärmt man an und salzt, wenn nöthig, den Farbstoff völlig aus. Derselbe färbt Baumwolle im Seifen- oder Salzbade röthlich graublau. Wolle wird in einer kochsalz- oder glaubersalzhaltigen Flotte röthlich schiefergrau gefärbt.

Ersetzt man das β-naphtoldisulfosaure Natrium R durch die äquivalente Menge des Natriumsalzes der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 dargestellt), so entsteht ein Farbstoff von etwas blauerer Nüance als der vorerwähnte, während bei Anwendung von γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) unter gleichen Bedingungen ein schwarzblauer Farbstoff gebildet wird.

Die Combination der Diazoverbindung mit Naphthionsäure erfolgt am zweckmässigsten in essigsaurer Lösung; man verwendet in diesem Falle auf die angegebene Menge der Base 31,7 kg krystallisirtes Naphthionat und erhält hierdurch einen corinthfarbenen Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen, welche sowohl Baumwolle wie Wolle direct färben, aus p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin, darin bestehend, dass man diese Base durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure in eine Diazoverbindung überführt und die letztere alsdann in alkalischer bezw. essigsaurer Lösung combinirt mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R,

Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571), Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) und Naphthionsäure.

Nr. 72395. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 6. April 1892.

Das Triamidoazobenzol (p-Amidobenzolazo-m-phenylendiamin), welches nach dem Verfahren des erloschenen Patentes Nr. 32502 oder besser nach demjenigen des Patentes Nr. 64434 erhalten werden kann, lässt sich in eine Diazoverbindung überführen, welche bei der Combination mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen bezw. deren Sulfosäuren Farbstoffe liefert, die sich im seifen- oder salzhaltigen Bade auf ungebeizter Baumwolle fixiren lassen und ebenso Wolle direct anfärben und die zumeist durch grosse Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Beispiel: 22,7 kg der Base werden in 48 kg concentrirter Salzsäure und 300 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt. Die dunkelbraune Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine alkalische Lösung von 24 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure (Nevile-Winther) einlaufen.

Nach längerem Stehen wird angewärmt; der zum grössten Theil ausgeschiedene Farbstoff wird, wenn nöthig, noch völlig ausgesalzen, gepresst und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle röthlich graublau.

In dem Beispiel lässt sich die α-Naphtol-α-monosulfosäure durch äquivalente Mengen anderer Componenten ersetzen; so erhält man:

mit R-Salz einen röthlich graublauen Farbstoff,
„ Dioxynaphtalinmonosulfosäure G einen graublauen Farbstoff,
„ Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076) einen schwarzblauen Farbstoff,
„ Naphthionsäure einen corinthbraunen Farbstoff.

Die letztgenannte Combination erfolgt zweckmässig in essigsaurer Lösung.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche sowohl Wolle wie Baumwolle direct färben, aus dem Triamidoazobenzol,

$$\left(NH_2{}^{[4]}C_6H_4{}^{[1]}N = N^{[1]}C_6H_3\begin{cases}NH_2{}^{[2]}\\NH_2{}^{[4]}\end{cases}\right),$$

darin bestehend, dass man diese Base durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure in eine Diazoverbindung überführt und die letztere in alkalischer bezw. essigsaurer Lösung combinirt mit 1 Mol. α-Naphtol-

α-monosulfosäure (Nevile-Winther), β-Naphtoldisulfosäure R, Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53076), Dioxynaphtalinmonosulfosäure G und Naphthionsäure.

Nr. 72431. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Basen durch Condensation von Tolidin bezw. Dianisidin und Anilin mit Formaldehyd.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 66737 vom 6. April 1892.

Vom 15. April 1893.

Ersetzt man in dem in der Patentschrift Nr. 66737 genannten Reactionsgemisch aus 1 Mol. Formaldehyd, 1 Mol. Tolidin und 1 Mol. basisch salzsaurem Tolidin das basisch salzsaure Tolidin durch 1 Mol. salzsaures Anilin, so erhält man eine neue Base, deren wahrscheinliche Constitutionsformel folgende ist:

$$CH_2 < \begin{matrix} NH—C_7H_6 . C_7H_6 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix} .$$

Zur Ausführung der Reaction verfährt man in ähnlicher Weise, wie in der genannten Patentschrift angegeben.

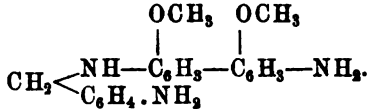
21,2 kg Tolidin und 13 kg salzsaures Anilin werden mit 10 kg Alkohol zu einer dicken Paste angerieben und hierauf mit 7,5 kg 40 proc. Formaldehydlösung versetzt. Nach kurzem Stehen erwärmt man während ein bis zwei Tagen bis auf Wasserbadtemperatur, nach welcher Zeit der grösste Theil des angewendeten Anilins und Tolidins zur Bildung der neuen Base verbraucht ist. Das Reactionsproduct stellt eine zähe, pechartige, schwach gelbgrün gefärbte Masse dar.

Zur Entfernung der nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien behandelt man die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die neue Base in Lösung geht, während schwerlösliches schwefelsaures Tolidin und Anilin durch Filtration getrennt werden. Aus der schwefelsauren Lösung wird der neue Körper als schwach gelbgrün gefärbte harzige Masse ausgefällt, die gewöhnlich erst in wasserfreiem Zustande erstarrt.

Die neue Base schmilzt von 50 bis 55° C.; sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, beinahe unlöslich in Aether; ihr salzsaures und schwefelsaures Salz lösen sich leicht in Wasser.

Das zur Diazotirung verbrauchte Nitrit entspricht den beiden Amidogruppen der aufgestellten Formel. Die in Wasser gelöste Diazoverbindung bildet z. B. mit Naphthionsäure einen rothen substantiven Baumwollfarbstoff, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst, während der aus der symmetrischen Base des Patentes Nr. 66737 und Naphthionsäure erhältliche rothe Farbstoff sich in genanntem Lösungsmittel mit blauvioletter Farbe löst.

Wenn man in genanntem Beispiele statt 21,2 kg Tolidin 24,4 kg Dianisidin anwendet, so erhält man einen Körper von folgender Zusammensetzung:



Diese Base schmilzt von 75 bis 80° C.; sie ist nur theilweise löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Benzol und beinahe unlöslich in Aether; ihr salzsaures und schwefelsaures Salz lösen sich leicht in Wasser.

Die in Wasser lösliche Diazoverbindung bildet z. B. mit α-Naphtol-α-sulfosäure einen blauen Baumwollfarbstoff.

Patentanspruch: Darstellung von unsymmetrischen Basen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 66737, darin bestehend, dass man an Stelle des dort angegebenen Tolidins und basischen salzsauren Tolidins salzsaures Anilin mit Tolidin oder Dianisidin auf eine Formaldehydlösung einwirken lässt.

Nr. 72544. Cl. 8. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wollfaser.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 27. December 1892.

Bekanntlich hat das Verfahren, Azofarbstoffe auf der Baumwolle zu erzeugen, grosse Bedeutung für die Färbereiindustrie erlangt; dagegen ist es bisher nicht gelungen, ein Verfahren der Entwickelung von Azofarbstoffen auf der Wollfaser zu finden, welches technische Bedeutung beanspruchen könnte und besondere Vortheile vor dem Färben mit fertigen Farbstoffen böte. Insbesondere liefert auch die in der Patentschrift Nr. 62075 erwähnte Erzeugung der Combination von Naphtylenviolett mit Aminen, Diaminen, Phenolen etc. auf der Wollfaser, wobei ein Tetrazofarbstoff entsteht, keine befriedigenden Resultate.

Wir haben nun gefunden, dass, ausgehend von primären Azofarbstoffen, welche eine diazotirbare Amidogruppe enthalten, man auf der Wollfaser Disazofarbstoffe erzielen kann, welche technisch von höchster Bedeutung sind.

Die von uns angewandten primären Azofarbstoffe sind wahre Wollfarbstoffe, welche in saurem Bade vollständig egal aufziehen. Als besonders geeignet haben sich hierbei diejenigen Azofarbstoffe erwiesen, welche sich von den Phenylen-, Toluylen- und Naphtylendiaminen ableiten und nach dem Typus $NH_2—R'—N=N—R''$ zusammengesetzt sind. Während nun die meisten Disazofarbstoffe im Gegensatz zu primären Azofarbstoffen die Wolle, besonders Stückwaare, sehr un-

gleichmässig („schipperig") anfärben, deshalb sehr schwierig anzufärben sind und ihre Verwendung für viele Artikel der Wollindustrie bisher sogar ausgeschlossen war, gelingt es nach unserem Verfahren, bei welchem der primäre Farbstoff zuerst angefärbt und dann in den Disazofarbstoff übergeführt wird, höchst egale Färbungen zu erzielen. Hierdurch wird es ermöglicht, eine ganze Reihe werthvoller Farbstoffe zu verwenden, welche, wenn ausserhalb der Faser hergestellt und direct aufgefärbt, in Folge der ihnen abgehenden Egalisirungsfähigkeit von der Verwendung für die Wollfärberei ganz oder theilweise ausgeschlossen sind. Es vereinigen sich bei unserem Verfahren die Vortheile der primären Farbstoffe — leichtes Egalisiren — mit den Vortheilen der Disazofarbstoffe — tiefere Nüance und grössere Echtheit — in glücklichster Weise. Mit besonderem Vortheil lassen sich hierbei auch die Sulfosäuren der Phenole verwenden, und es gelingt die Fixation der Farbe auf der Wolle um so besser, je mehr Sulfogruppen in den Componenten des Farbstoffes enthalten sind.

Beispiel I.
Dunkelblau auf Cachemir.

100 kg Cachemir werden in einem passenden Bottich unter Zusatz von 4 Proc. Schwefelsäure und 10 Proc. Glaubersalz mit 1 kg Farbstoff, welcher vom Acetylphenylendiamin durch Diazotiren und Kuppeln von Chromotropsäure und nachheriges Verseifen der Acetylgruppe erhalten wurde, durch einstündiges Kochen angefärbt. Der Cachemir wird hierauf gespült und durch ein kaltes Bad passirt, das auf 1 cbm mit 3 kg Nitrit und 20 kg Salzsäure beschickt ist. Man spült wieder und bringt nun auf ein kaltes Bad, welches im Cubikmeter 300 g β-Naphtol und 2,5 Liter Natronlauge von 36° B. enthält. Nach halbstündigem Umrühren und darauffolgendem Spülen ist der Cachemir egal tief blau gefärbt.

Beispiel II.
Schwarz auf Kammgarn.

100 kg Kammgarn werden in einem passenden Bottich mit 3 kg des 1.4-Nitro-α-naphtylamins durch Diazotiren und Kuppeln mit R-Salz und nachherige Reduction mit Schwefelnatrium erhaltenen Farbstoffes unter Zusatz von 10 Proc. Weinsteinpräparat angefärbt, dann, wie bei Beispiel I, in das Nitritbad gebracht und zum Schluss in einem Bade umgezogen, das im Cubikmeter 216 g m-Phenylendiamin enthält. Man erhält so ein egales Tiefschwarz von sehr guter Wasch- und Lichtechtheit.

Beispiel III.
Bläuliches Prune auf Diagonalstoff.

Die Waare (100 kg) wird wie üblich im sauren Bade in der 50fachen Menge Wasser mit 4 Proc. Schwefelsäure, 10 Proc. Glauber-

salz und 1 Proc. Farbstoff aus p-Nitranilin und R-Salz (nachträglich reducirt) eine Stunde kochend gefärbt, dann gespült, im Nitritbade, welches im Liter 7,5 ccm Nitritlösung (1 : 5) und 5 ccm Salzsäure von 21° (1 : 1) enthält, 15 Minuten kalt diazotirt, gespült und im frischen Bade mit 2 g salzsaurem α-Naphtylamin und 1 g essigsaurem Natron pro Liter bezw. 2 g m-Phenylendiaminbase pro Liter bezw. 2 g Natronsalz der Nevile-Winther'schen Säure pro Liter eine Viertelstunde kalt entwickelt.

Beispiel IV.

Marineblau.

Die Waare wird wie üblich im sauren Bade in der 50fachen Menge Wasser mit 4 Proc. Schwefelsäure, 10 Proc. Glaubersalz und 1 Proc. Farbstoff aus m-Nitro-o-toluidin und Chromotropsäure (reducirt) eine Stunde kochend gefärbt, dann gespült, im Nitritbade, welches im Liter 7,5 ccm Nitritlösung (1 : 5) und 5 ccm Salzsäure von 21° (1 : 1) enthält, 15 Minuten kalt diazotirt, gespült, und im frischen Bade mit dem Natronsalz der β-Oxynaphtoësäure, 2 g pro Liter, bezw. 2 g Natronsalz der Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 69722 pro Liter bezw. 2 g Natronsalz des Orthokresols pro Liter eine Viertelstunde kalt entwickelt.

Beispiel V.

Dunkles Marineblau.

Die Waare wird wie üblich im sauren Bade in der 50fachen Menge Wasser mit 4 Proc. Schwefelsäure, 10 Proc. Glaubersalz und 1 Proc. Farbstoff aus p-Nitranilin und Chromotropsäure (reducirt) eine Stunde kochend gefärbt, dann gespült, im Nitritbade, welches im Liter 7,5 ccm Nitritlösung (1 : 5) und 5 ccm Salzsäure von 21° (1 : 1) enthält, 15 Minuten kalt diazotirt, gespült und im frischen Bade mit 2 g Natronsalz der Nevile-Winther'schen Säure bezw. 2 g m-Phenylendiamin bezw. 2 g salzsaurem α-Naphtylamin und 1 g essigsaurem Natron pro Liter eine Viertelstunde kalt entwickelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wollfaser, darin bestehend, dass man auf der Wollfaser durch Auffärben im sauren Bade fixirte primäre Azofarbstoffe, welche eine diazotirbare Amidogruppe enthalten, durch nach einander erfolgende Behandlung:

1. in angesäuerten Nitritbädern und
2. in mit essigsaurem Natrium versetzten oder schwach alkalischen Bädern von Phenolen, Oxycarbonsäuren und Aminen, sowie deren Sulfosäuren

in Disazofarbstoffe übergeführt.

Nr. 72867. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines rothen gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Vom 23. Juli 1892.

Das Benzidin lässt sich in zwei verschiedene Mononitroderivate überführen, je nachdem es in Form der Diacetverbindung oder als Sulfat in einer Auflösung von concentrirter Schwefelsäure mit 1 Aeq. Salpetersäure versetzt wird. Die näheren Bedingungen zu deren Darstellung, sowie eine Anzahl der daraus erhaltenen Azofarbstoffe sind in der französischen Patentschrift Nr. 203468 vom 31. Januar 1890 beschrieben.

Von allen diesen Farbstoffen hat bis jetzt kein einziger Verwendung finden können, einerseits weil die Tetrazofarbstoffe aus den Nitrobenzidinen, im Gegensatze zu denjenigen des Benzidins selbst, zur ungebeizten Baumwollfaser nur eine ganz ungenügende Verwandtschaft besitzen, andererseits als Wollfarbstoffe wohl besser geeignet sind als die Benzidinfarbstoffe, dagegen keine Vortheile gegenüber den billigen Monoazofarbstoffen erkennen lassen.

Es ist nun gelungen, aus demjenigen Mononitrobenzidin, welches sich beim Nitriren einer schwefelsauren Auflösung von Benzidin mit 1 Aeq. Salpeterschwefelsäure bildet, und seinen Reactionen nach als Mono-o-nitro-p-diamidodiphenyl aufzufassen ist, einen äusserst werthvollen, rothen Wollfarbstoff darzustellen.

Wird diese Base diazotirt und die leicht lösliche gelblich gefärbte Tetrazoverbindung zunächst mit 1 Aeq. Salicylsäure und hierauf mit 1 Aeq. α-Naphtol-α-sulfosäure combinirt, so entsteht ein schwer löslicher ponceaurother Azofarbstoff, der Wolle in saurem Bade ponceauroth anfärbt und alle bis jetzt bekannt gewordenen rothen Azofarbstoffe durch seine ausserordentliche Echtheit übertrifft.

Bei der Darstellung des Farbstoffes ist die Reihenfolge der Combinationen nicht gleichgültig, wie z. B. bei den gemischten Benzidinfarbstoffen, sondern es muss das diazotirte Mononitrobenzidin in der angegebenen Reihenfolge zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure und dann mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure (Nevile u. Winther) in Reaction gebracht werden, da anderenfalls ein isomerer, wenig werthvoller Farbstoff erhalten wird.

Beispiel: 3,435 kg Mononitrobenzidin werden mit 30 bis 35 Liter Wasser zu einer Paste angerührt, mit 4,5 kg Salzsäure gelöst, und die auf 4° C. abgekühlte Auflösung im Verlauf von ca. einer Stunde mit einer Lösung von 2,1 kg Natriumnitrit in 10 Liter Wasser vermischt.

Die nach kurzer Zeit gebildete Diazolösung lässt man in eine eiskalte Lösung von 2,2 kg Salicylsäure, 8 kg Sodasalz, 20 Liter Wasser

einfliessen. Ist die Bildung des Zwischenproductes beendet, was nach ca. einer Stunde der Fall ist, so giebt man rasch eine Lösung von 4 kg α-naphtol-α-sulfosaurem Natron (Nevile und Winther) zu, indem man die Temperatur nicht über 10° C. steigen lässt. Nach etwa 12 Stunden erhitzt man auf 20° C., lässt 24 Stunden stehen, kocht dann auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Kochsalz.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliches Pulver. Die wässerige Lösung ist gelbroth. Er färbt Wolle in saurem Bade ponceauroth. Die Färbungen sind vollkommen echt gegen Licht, Seife und die Walke und halten sowohl das Chloren wie das Schwefeln aus. Die Farbbäder werden von ungebeizter Wolle vollständig ausgezogen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines licht-, luft-, säure- und walkechten, sowie gegen das Chloren und Schwefeln beständigen rothen Disazofarbstoffes, des Natronsalzes von Salicylsäure-azo-mono-o-nitrodiphenyl-$\alpha_1\alpha_2$-naphtolmonosulfosäure, darin bestehend, dass man gemäss Patent Nr. 44797 1 Mol. der Tetrazoverbindung desjenigen Mononitrobenzidins, welches durch Nitrirung einer Auflösung von Benzidinsulfat in concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure entsteht, mit 1 Mol. Salicylsäure vereinigt und das erhaltene Zwischenproduct hierauf mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure (Nevile und Winther) combinirt.

Nr. 73123. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin.

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen (Elsass).

Vom 29. Januar 1893.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus den in den Patentschriften Nr. 66737 und Nr. 68920 beschriebenen Condensationsproducten aus Formaldehyd und Tolidin, Benzidin oder Dianisidin, darin bestehend, dass die Diazoderivate dieser Condensationsproducte mit Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren oder Oxycarbonsäuren combinirt werden.

Als technisch wichtige Farbstoffe werden folgende angeführt:

I. Combination der Diazoverbindung aus Formaldehyd-Benzidin mit Salicylsäure.

3,8 kg der neuen Base werden mit Hülfe von 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit in gewohnter Weise diazotirt. Die Tetrazoverbindung lässt man alsdann in eine Lösung von 2,8 kg Sali-

cylsäure und 20 kg kaustischer Lauge von 28 bis 30 Proc. unter gutem Umrühren einfliessen. Nach kurzer Einwirkungsdauer ist die Bildung des Farbstoffes, eines braunen Niederschlages, beendet. Derselbe wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er stellt alsdann ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade gelb anfärbt. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun.

II. Combination der Diazoverbindung aus Formaldehydtolidin mit Salicylsäure.

Ersetzt man in Beispiel I. die 3,8 kg Formaldehydbenzidin durch 4,3 kg Formaldehydtolidin, so erhält man einen neuen gelben Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle in wenig röthlicherer Nüance als der vorhergehende anfärbt und dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls rothbraun ist.

III. Combination der Diazoverbindung aus Formaldehydtolidin mit Naphthionsäure.

Die aus 4,3 Formaldehydtolidin, 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 4,9 kg naphthionsaurem Natron und 8 kg essigsaurem Natron unter Umrühren einfliessen. Nach 12 stündigem Stehen übersättigt man das Reactionsproduct mit Sodalösung, kocht auf und fällt den gebildeten Farbstoff aus seiner Lösung mit Hülfe von Kochsalz aus. Derselbe stellt getrocknet ein rothes Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade roth färbt; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violett.

IV. Combination der Diazoverbindung aus Formaldehydtolidin mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Die in Beispiel III. genannte Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 4,5 kg α-Naphtol-α-sulfosäure und 6 kg kohlensaurem Natron einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. Derselbe stellt getrocknet ein schwarzbraunes, metallisch glänzendes Pulver dar, das ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade violett färbt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grauviolett.

V. Combination der Diazoverbindung aus Formaldehyddianisidin mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Die aus 5 kg Formaldehyddianisidin, 8 kg Salzsäure von 21° B. und 1,4 kg Natriumnitrit erhaltene Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 4,5 kg α-Naphtol-α-sulfosäure und 6 kg kohlensaurem

Natron einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. Derselbe bildet getrocknet ein dunkelbraunes, metallglänzendes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade blau. Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist graublau.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den in Patent Nr. 66737 und Patent Nr. 68920 beschriebenen Condensationsproducten aus Formaldehyd und Tolidin, Benzidin oder Dianisidin, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der genannten Condensationsproducte mit 2 Mol. Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren oder Oxycarbonsäuren combinirt werden.

Nr. 73170. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patente Nr. 59161 vom 10. Februar 1891.

Vom 6. November 1891.

Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829 besitzt ebenfalls die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazo- oder 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zu schwarzen Azofarbstoffen zu vereinigen, und kann daher an Stelle der im Hauptpatente verwendeten Dioxynaphtalindisulfosäure treten.

Die entstehenden Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften denjenigen des Hauptpatentes ähnlich. Man kann auch hier entweder beide Molecüle Diazoverbindung auf einmal oder nach einander zur Einwirkung kommen lassen.

Zur Herstellung der Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

a) 1 Mol. dioxynaphtalinsulfosaures Natron wird mit einer reichlichen Menge, z. B. 4 Mol. Aetznatron in Wasser zu einer 15- bis 20proc. Lösung gelöst und hierauf allmälig und unter gutem Rühren mit 2 Mol. einer wie üblich bereiteten Diazobenzolchlorid- oder mit 1 Mol. einer Tetrazochloridlösung versetzt. Nach 12 Stunden ist die Combination vollendet. Durch häufigeres Umlösen in Wasser und darauf folgende fractionirte Fällung mit Kochsalz befreit man den Farbstoff von den Verunreinigungen, insbesondere von dem etwa beigemengten Monoazofarbstoff, und erhält ihn so rein.

b) 1 Mol. des fertigen Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure entsteht, wird unter Zusatz von 2 Mol. + 20 Proc. Ueberschuss an Aetznatron in Wasser zu einer ca. 10- bis 15proc. Lösung gelöst und mit einem weiteren Molecül Diazobenzolchlorid versetzt. Im Uebrigen verfährt man wie unter a).

Wie schon im Hauptpatente hervorgehoben wurde, kann an Stelle

Farbstoff aus	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zur verdünnten wässerigen Lösung	Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade 3 Proc.	Unter Zusatz von chromsaurem Alkali	Färbungen auf Baumwolle
2 Mol. diazot. Anilin	Schwarz mit Kupferglanz	Roth	Violettrother Farbstoff scheidet sich in Flocken ab	Fuchsinroth	Grün	Rothvioletter Farbstoff scheidet sich in Flocken ab	Schwarzbraun	Grünschwarz	—
2 Mol. diazot. Toluidin	Schwarz	Roth	Violetter Farbstoff fällt in Flocken aus	Fuchsinroth	Grün	Violetter Farbstoff scheidet sich in Flocken ab	Violettschwarz	Tiefschwarz	—
2 Mol. diazot. Xylidin	Schwarz	Rothviolett	Rothvioletter Farbstoff scheidet sich aus	Fuchsinroth	Blaugrün	Violetter Farbstoff scheidet sich in Flocken ab	Violettschwarz	Tiefschwarz	—
2 Mol. diazot. Cumidin	Schwarz mit Kupferglanz	Roth	Violetter Farbstoff scheidet sich aus	Fuchsinroth	Blaugrün	Brauner Farbstoff scheidet sich in Flocken ab	Violettschwarz	Tiefschwarz	—
2 Mol. diazot. α-Naphtylamin	Schwarz mit Kupferglanz	Violettroth	Blau	Violettroth	Reinblau	Blau	Grünschwarz	Tiefschwarz	—
2 Mol. diazot. β-Naphtylamin	Schwarz mit Kupferglanz	Rothviolett	Blauer Farbstoff scheidet sich aus	Violettroth	Blaugrün	Violetter Farbstoff scheidet sich in Flocken ab	Schwarz	Tiefschwarz	—
2 Mol. diazot. Naphthionsäure	Schwarz mit Kupferglanz	Violettblau	Violett	Violettroth	Reinblau	Violett	Tiefschwarzblau	Tiefschwarz	—
1 Mol. diazot. Benzidin	Grauschwarz	Violettblau	Blau	Violettblau	Reinblau	Blau	Tiefblau	—	Graublau
1 Mol. diazot. Tolidin	Grauschwarz	Violettblau	Reinblau	Violett	Reinblau	Reinblau	Tiefblau	—	Graublau
1 Mol. diazot. Dimethoxybenzidin	Schwarz	Violettblau	Violettblau	Violettroth	Grünblau	Reinblau	Blauschwarz	—	Reinblau
1 Mol. diazot. Diäthoxybenzidin	Schwarz	Violettblau	Violettblau	Violettroth	Grünblau	Blau	Violettblau	—	Blau

von Aetznatron auch Aetzkali, Ammoniak, concentrirte Sodalösung u. s. w. verwendet werden, ohne dass dadurch die Reaction wesentlich beeinflusst wird; nur in Bezug auf die Ausbeute an reinem Farbstoff können dadurch Unterschiede hervorgerufen werden.

Diese Farben haben die Eigenschaft, dass sie beim Färben im sauren Bade unter Zusatz von chromsauren Alkalien ein noch tieferes Schwarz liefern, als ohne diesen Zusatz.

In nebenstehender Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoffe übersichtlich zusammengestellt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatente verwendeten Dioxynaphtalindisulfosäure 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Patentes Nr. 67829 mit 2 Mol. Diazo- oder 1 Mol. Tetrazoverbindung combinirt und die entstandenen Farbstoffe durch mehrmaliges Umlösen in Wasser und darauf folgende fractionirte Fällung mit Kochsalz reinigt.

Die beanspruchten Combinationen entstehen durch Einwirkung von

2 Mol.	diazotirtem	Anilin	auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent Nr. 67829).
2 „	„	Toluidin	
2 „	„	Xylidin	
2 „	„	Cumidin	
2 „	„	α-Naphtylamin	
2 „	„	β-Naphtylamin	
2 „	„	Naphthionsäure	
1 „	„	Benzidin	
1 „	„	Tolidin	
1 „	„	Dimethoxybenzidin	
1 „	„	Diäthoxybenzidin	

Nr. 73251. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamidbasen und monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 26. Januar 1893.

Durch Combination der Diazoverbindungen der sogenannten Thioamidbasen mit den monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren gelangt man zu rothen bis blaurothen Azofarbstoffen, die auf ungebeizte Baumwolle ziehen und sich durch Schönheit ihrer Nüancen, sowie durch ihre Echtheit gegen Säuren und Alkalien auszeichnen.

Unter Thioamidbasen werden hierbei die durch Erhitzen von p-Toluidin, m-Xylidin, bezw. ψ-Cumidin mit mehr oder weniger Schwefel entstehenden einfach oder mehrfach geschwefelten Thiobasen (Dehydrothiotoluidin, Dehydrothioxylidin, Dehydrothiocumidin, Primulinbasis etc.) verstanden.

Die monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren können erhalten werden durch Erhitzen der neutralen oder basischen Salze $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Alkylirungsmitteln, wie Halogenalkylen, Alkylsulfaten oder alkylschwefelsauren Salzen. Es entstehen auf diese Weise $\alpha_1\alpha_4$-Monoalkyloxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren bezw. deren Salze.

Beispiel: 2 Mol. des sauren Natriumsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure) und 1 Mol. Kaliumcarbonat werden in Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung erhitzt man nach Zugabe von 2 Mol. äthylschwefelsaurem Natrium ca. acht Stunden lang auf etwa 180 bis 200° im Druckkessel. Nach dem Erkalten hat sich die gebildete $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in Form ihres Natriumkaliumsalzes abgeschieden, während sich die etwa noch unverändert vorhandene Chromotropsäure in Lösung befindet. Man filtrirt, presst und trocknet.

Statt des oben verwendeten äthylschwefelsauren Natriums kann man selbstverständlich auch ein anderes alkylschwefelsaures Salz oder irgend ein anderes der oben genannten Alkylirungsmittel verwenden.

Zur Darstellung des Farbstoffes mit Hülfe dieser monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren und dem Dehydrothiotoluidin und seinen Analogen, welche zweckmässig in sodaalkalischer Lösung stattfindet, verfährt man beispielsweise wie folgt:

24 kg Dehydrothio-p-toluidin (vom Schmelzpunkt 191°) werden in Form ihres schwefelsauren Salzes mit ca. 7 kg Nitrit bei 30 bis 40° diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung wird in eine sodaalkalische Lösung von ca. 39 kg äthoxynaphtoldisulfosaurem Natrium (erhältlich durch Aethyliren von $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosaurem Natrium) einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet. Der gebildete Farbstoff wird durch Aussalzen isolirt, filtrirt und gepresst. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle schön blaurosa.

Die analogen Farbstoffe werden erhalten, wenn man im vorstehenden Beispiele einerseits die Diazoverbindung des Dehydrothiotoluidins durch die Diazoverbindungen der anderen oben genannten Thiobasen ersetzt oder andererseits an Stelle der Aethoxynaphtoldisulfosäure eine andere monoalkylirte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verwendet.

Bisher sind vorzugsweise günstige Resultate durch Kuppelung der Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins, Dehydrothioxylidins, Dehydrothiocumidins, sowie der Primulinbasis mit der Monomethyl-, Monoäthyl- und Monobenzyl-α_1-α_4-dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhalten worden.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch grosse Echtheit gegen Säuren und Alkalien, sowie durch ihre äusserst klaren blauen Nüancen aus. Die aus Dehydrothiotoluidin und den monoalkylirten

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren entstehenden Farbstoffe besitzen beispielsweise eine bei Weitem blauere Nüance als der unter dem Namen „Erika“ im Handel befindliche, bekanntlich durch Kuppelung der Diazoverbindung des Dehydrothioxylidins mit α-Naphtol-ε-disulfosäure erhältliche Farbstoff.

Die mittelst dieser neuen Farbstoffe im Seifenbade erhaltenen Nüancen sind die folgenden:

Farbstoff aus:	
Dehydrothiotoluidin + $\alpha_1\alpha_4$-Methoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaurosa,
Dehydrothiotoluidin + $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaurosa,
Dehydrothiotoluidin + $\alpha_1\alpha_4$-Benzyloxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaurosa,
Primulinbasis + $\alpha_1\alpha_4$-Methoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaurosa,
Primulinbasis + $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaurosa,
Primulinbasis + $\alpha_1\alpha_4$-Benzyloxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blaurosa,
Dehydrothioxylidin + $\alpha_1\alpha_4$-Methoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauroth,
Dehydrothioxylidin + $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauroth,
Dehydrothioxylidin + $\alpha_1\alpha_4$-Benzyloxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	blauroth,
Dehydrothiocumidin + $\alpha_1\alpha_4$-Methoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	dunkelblauroth,
Dehydrothiocumidin + $\alpha_1\alpha_4$-Aethoxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-sulfosäure	dunkelblauroth,
Dehydrothiocumidin + $\alpha_1\alpha_4$-Benzyloxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	dunkelblauroth.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der durch Erhitzen von p-Toludin, m-Xylidin bezw. ψ-Cumidin mit Schwefel entstehenden einfach oder mehrfach geschwefelten Basen mit den monoalkylirten $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäuren combinirt.
2. Ausführung des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der $\alpha_1\alpha_4$-Methoxy-, Aethoxy- bezw. Benzyloxynaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einerseits und von Dehydrothiotoluidin, Dehydrothioxylidin, Dehydrothiocumidin bezw. Primulinbasis andererseits.

Nr. 73321. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung des in der Patentschrift Nr. 70885 beschriebenen Farbstoffs aus p-Phenylendiamin und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

Vom 14. Mai 1893.

Der in der Patentschrift Nr. 70885 beschriebene blauviolette Farbstoff aus p-Phenylendiamin und Chromotropsäure kann in guter Ausbeute und von schöner klarer Nüance auch in der Weise dargestellt werden, dass man unter Benutzung des durch Patent Nr. 70345 geschützten Verfahrens folgendermaassen verfährt:

13,6 Thle. Acetyl-p-phenylendiamin werden in üblicher Weise diazotirt und mit 37 Thln. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in schwach essigsaurer Lösung combinirt. Nach ein- bis zweistündigem Rühren wird der Farbstoff isolirt, gepresst und getrocknet, und darauf entweder mit Mineralsäure oder Alkali im Autoclaven oder im offenen Gefässe auf ca. 100° C. während einiger Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit macht man die Schmelze mit Alkali bezw. Mineralsäure neutral, fällt den Farbstoff in gewöhnlicher Weise, presst und trocknet ihn. Man erhält so in guter Ausbeute einen blauvioletten Farbstoff, der dem in der Patentschrift Nr. 70885 beschriebenen völlig analog ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des in der Patentschrift Nr. 70885 beschriebenen Farbstoffes aus p-Phenylendiamin und Chromotropsäure von der Constitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\N{=}N{-}C_{10}H_3\begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3Na)_2\end{matrix}\end{matrix},$$

darin bestehend, dass man diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin mit der Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der in der Patentschrift Nr. 56058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali entsteht, in neutraler oder essigsaurer Lösung kuppelt, und den entstandenen Farbstoff unter Benutzung des durch Patent Nr. 70345 geschützten Verfahrens bei gewöhnlichem Druck oder im Autoclaven mit Alkali oder Mineralsäure behandelt.

Nr. 73349. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen aus geschwefelten Basen und α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Vom 5. Februar 1893.

Combinirt man die Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins bezw. seiner Analogen oder der Sulfosäuren dieser Derivate mit

α-Naphtolmono- oder -disulfosäuren, so gelangt man zwar in allen Fällen zu direct ziehenden rothen bis blaurothen Azofarbstoffen, von denen aber die Mehrzahl stumpfe und deshalb unbrauchbare Nüancen liefern, die fast alle nur eine äusserst geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien aufweisen. So erhält man beispielsweise bei der Kuppelung der Diazoverbindungen der genannten Thiobasen mit den α-Naphtolmonosulfosäuren ($\alpha_1\,\beta_1$, $\alpha_1\,\beta_3$ und $\alpha_1\,\beta_4$) nur schmutzige und unechte, technisch werthlose Nüancen, während man mit Hülfe der α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure zu Farbstoffen gelangt, die sich durch äusserst blaue Nüancen und eine hervorragende Echtheit gegen Säuren und Alkalien auszeichnen.

Auch der unter dem Namen „Erika" im Handel befindliche Farbstoff, welcher bekanntlich erhalten wird durch Combination der Diazoverbindung des Dehydrothioxylidins mit der α-Naphtoldisulfosäure ε, die ebenfalls die Atomgruppirung $OH:SO_3H = \alpha_1:\beta_2$ enthält und deshalb als ein Derivat der α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure aufzufassen ist, besitzt, wie bekannt, eine sehr blaue Nüance und grosse Alkaliechtheit, dagegen zeichnen sich die mit Hülfe der α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure erhaltenen Farbstoffe vor dem „Erika" noch dadurch aus, dass sie relativ (d. h. bei Anwendung der gleichen Thiobase) blauere Nüancen liefern und bei weitem grössere Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser besitzen.

Man kommt auf diese Weise zu dem Schlusse, dass die nur bei wenigen mit Hülfe von α-Naphtolmono- oder -disulfosäuren gebildeten Azofarbstoffen beobachtete Alkaliechtheit bedingt ist durch das Vorhandensein einer in Metastellung zur Hydroxylgruppe befindlichen Sulfogruppe, während die bei den mit α-Naphtolmono- oder -disulfosäuren gebildeten Azofarbstoffen, welche keine Hydroxyl- und Sulfogruppe in Metastellung enthalten, hervortretende hohe Empfindlichkeit gegen Alkalien ihren Grund in der Abwesenheit einer solchen Atomgruppirung hat. In hervorragender Weise äussert sich diese Thatsache bei den aus den Diazoverbindungen der Thioamidobasen und den Naphtolmono- oder -disulfosäuren mit $\alpha_1\,\beta_2$-Stellung gebildeten sehr lichtechten Thioazofarbstoffen. Es folgt daraus, dass nur diejenigen Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren zur Combination von in alkalischem Bade zu färbenden Azofarbstoffen geeignet sind, welche die in Rede stehende Stellung aufweisen.

Unter den Analogen des Dehydrothiotoluidins sind hierbei diejenigen einfach oder mehrfach geschwefelten Thiobasen verstanden, welche durch Erhitzen von p-Toluidin, m-Xylidin, ψ-Cumidin mit Schwefel sich bilden (Dehydrothiotoluidin, Dehydrothioxylidin, Dehydrothiocumidin, Primulin etc.). Die Kuppelung der Diazoverbindungen dieser Derivate mit der genannten α-Naphtolmonosulfosäure ($\alpha_1\,\beta_2$) findet zweckmässig in alkalischer Lösung statt.

Beispiel I.

34,2 kg dehydrothiotoluidinsulfosaures Natron werden in 300 Liter Wasser gelöst und mit 6,9 kg Natriumnitrit versetzt. Man giebt nun unter fortwährendem Umrühren Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Nach 12 Stunden lässt man die so erhaltene Diazoverbindung in eine sodaalkalische Lösung von 27 kg α_1-naphtol-β_2-sulfosaurem Natron einfliessen. Nach weiteren 12 Stunden erwärmt man die Farbstofflösung auf ca. 90°, salzt aus und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab.

Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in schönen blaurothen Nüancen an.

Beispiel II.

26,8 kg Dehydrothio-m-xylidin werden in bekannter Weise mittelst 6,9 kg Natriumnitrit diazotirt. Nach 12 Stunden lässt man die erhaltene Diazoverbindung in eine mit überschüssiger Soda alkalisch gemachte Lösung von 27 kg des Natriumsalzes der α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure fliessen. Man lässt abermals 12 Stunden stehen, erwärmt sodann zur Vollendung der Farbstoffbildung auf ca. 90° und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Filtriren und Pressen.

Derselbe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein intensives Blauroth.

Die analogen Producte erhält man, wenn man das in den obigen Beispielen verwendete Dehydrothiotoluidin bezw. Dehydrothioxylidin durch die äquivalente Menge einer anderen der oben genannten Thiobasen oder der Sulfosäure einer solchen ersetzt. Auch die so erhaltenen Farbstoffe besitzen eine sehr blaue Nüance und eine hervorragende Echtheit gegen Säuren und Alkalien.

Man gelangt auf diese Weise zu folgenden Nüancen:

Farbstoff aus	+ α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure
Dehydrothio-p-toluidin	blaustichig roth,
Dehydrothio-m-xylidin	blauroth,
Dehydrothio-ψ-cumidin	blauroth,
Primulinbasis	blaustichig roth,
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure	blaustichig roth,
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure	blauroth,
Dehydrothio-ψ-cumidinsulfosäure	blauroth,
Primulin	blaustichig roth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen bis blaurothen substantiven Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der durch Erhitzen von p-Toluidin, m-Xylidin bezw. ψ-Cumidin mit Schwefel entstehenden einfach oder mehrfach geschwefelten Thiobasen bezw. die Diazoverbindungen der Sulfosäuren dieser Derivate mit der α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure combinirt.

Nr. 73369. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 9. Juli 1893.

Die bei der Combination von Diazoverbindungen mit der bekannten, von Post und Hardtung (Ann. 205, 104) beschriebenen m-Phenylendiaminmonosulfosäure entstehenden Producte besitzen im Allgemeinen den Farbenton des Chrysoïdins und Vesuvins, d. h. es sind gelbbraune bis tiefbraune Farbstoffe, deren Nüancen durch Säuren stark verändert werden. Dagegen liefert eine neuerdings dargestellte und unten näher beschriebene m-Phenylendiamindisulfosäure mit einer Reihe von Diazoverbindungen Azofarbstoffe, welche durch die Besonderheit ihrer Nüancen und sonstigen Eigenschaften von grossem Werth für die Färberei sind. Von besonderer Bedeutung sind zunächst die Combinationen mit Anilin, Toluidin und Xylidin dadurch, dass sie, dem Echtgelb (der Amidoazobenzoldisulfosäure) in Nüance und Färbeeigenschaften nahestehend, weit geringere Empfindlichkeit gegen Säuren zeigen als letzteres, ferner die Combination mit Primulin, welche als substantiver Baumwollfarbstoff im Gegensatz zu dem braun färbenden, sehr säureempfindlichen Product aus der m-Phenylendiaminmonosulfosäure orangegelbe, ziemlich säurebeständige Töne liefert.

Die Darstellung der m-Phenylendiamindisulfosäure geschieht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das m-Phenylendiamin oder dessen Salze, wobei die Menge des in der rauchenden Schwefelsäure enthaltenen Anhydrids so zu bemessen ist, dass mindestens 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des Diamins kommen; je grösser der Ueberschuss an rauchender Schwefelsäure ist oder je concentrirter dieselbe zur Anwendung gelangt, um so leichter ist die Sulfurirung zu Ende zu führen. So ist z. B. hierfür bei Verwendung einer rauchenden Säure, die 10 Proc. freies Anhydrid enthält, eine Temperatur von etwa 120° C. erforderlich, während eine 70 proc. Säure schon bei 70° C. die Sulfurirung beendet. In allen Fällen ist das Ende der Sulfurirung daran zu erkennen, dass eine mit der Diazoverbindung des Primulins in alkalischer Lösung combinirte Probe des Sulfurirungsgemisches Baumwolle orangegelb färbt, während eine Beimengung von unverändertem m-Phenylendiamin oder dessen Monosulfosäure sich durch eine nach Braun neigende Färbung zu erkennen giebt.

Beispiel für die Darstellung der m-Phenylendiamindisulfosäure:

Darstellung der m-Phenylendiamindisulfosäure.

1 Gewichtstheil salzsaures m-Phenylendiamin wird in 5 Gewichtstheile rauchende Schwefelsäure, 40 Proc. freies Anhydrid enthaltend,

unter Kühlung eingetragen; man erhitzt hierauf die Lösung zunächst einige Stunden auf 100° C., steigert dann die Temperatur auf 120° C. und erhält hierbei 6 bis 10 Stunden, bezw. so lange, bis eine Probe, in der oben angegebenen Weise geprüft, die Beendigung der Sulfurirung anzeigt. Die Masse wird nun in Eiswasser eingetragen und die Schwefelsäure auf bekannte Weise mittelst Kalkmilch entfernt. Die aus der Lösung des Kalksalzes durch Umsetzen mit kohlensaurem Natron hergestellte Natronsalzlösung kann direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Die freie Disulfosäure lässt sich aus der durch Eindampfen stark concentrirten Lösung ihres Alkali- oder Kalksalzes durch Zusatz überschüssiger Salzsäure, Filtriren und Trocknen des gebildeten Niederschlages gewinnen. Sie stellt ein farbloses, krystallinisches, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer lösliches Pulver dar.

Die Combination der m-Phenylendiamindisulfosäure mit Diazoverbindungen geschieht entweder in essigsaurer oder in schwach alkalischer Lösung.

Beispiel I.

Azofarbstoff aus Anilin und m-Phenylendiamindisulfosäure.

Eine aus 9,3 Thln. Anilin, 27 Thln. Salzsäure, 30 Proc. HCl enthaltend, und 7 Thln. Natriumnitrit nach bekannter Methode hergestellte, möglichst concentrirte Lösung von Diazobenzolchlorid lässt man unter Rühren in eine eiskalte Lösung von 28 Thln. m-Phenylendiamindisulfosäure und 30 Thln. krystallisirtes Natriumacetat in 100 Thln. Wasser einlaufen. Nach mehrtägigem Stehen kocht man auf, sättigt die Lösung mit Kochsalz und versetzt mit etwas Salzsäure. Der abgeschiedene Farbstoff wird gepresst und getrocknet; er bildet ein orangegelbes Pulver, das sich in Wasser leicht löst und Wolle im sauren Bade gelb färbt. Die 9,3 Thle. Anilin in diesem Beispiel können durch 10,7 Thle. o- oder p-Toluidin oder durch 12,1 Thle. m-Xylidin ersetzt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe sind alle leicht löslich und färben Wolle gelb.

Beispiel II.

Azofarbstoff aus Primulin und m-Phenylendiamindisulfosäure.

Eine Lösung von 112 Thln. Primulin in Wasser wird mit 16 Thln. Natriumnitrit und 140 Thln. Salzsäure (30 Proc. HCl enthaltend) nach bekannter Methode diazotirt und dann in eine eiskalte Lösung von 55 Thln. m-Phenylendiamindisulfosäure, 112 Thln. calcinirter Soda und 700 Thln. Wasser eingetragen.

Nach etwa 24stündigem Rühren fällt man den Farbstoff mit Kochsalz, presst und trocknet. Derselbe stellt ein rothbraunes Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle orangegelb färbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus m-Phenylendiamindisulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure mit 1 Mol. einer Diazoverbindung combinirt.
2. Die Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, welche darin bestehen, dass man 1 Mol. der m-Phenylendiamindisulfosäure mit 1 Mol. der Diazoverbindung des Anilins, o-Toluidins, p-Toluidins, m-Xylidins oder des Primulins combinirt.

Nr. 73460. Cl. 8. Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.

Vom 16. Februar 1893.

Das p-Amidodiphenylamin lässt sich nicht mit Diazokörpern zu normalen Azofarbstoffen vereinigen.

Beim Zusammentreffen beider Körper entstehen auch keine Diazoamidoverbindungen, sondern es tritt Stickstoffentwickelung ein, wobei farblose oder schwach gefärbte Substanzen entstehen, deren Constitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt ist.

In ganz anderer und überraschender Weise wirkt nun aber das p-Amidodiphenylamin auf die Diazoverbindungen ein, welche aus solchen Farbstoffen auf der Faser erzeugt werden, welche diazotirbare Amidogruppen enthalten. In diesen Fällen entstehen intensive, ausserordentlich echte Färbungen. Von diazotirbaren Farbstoffen kommen einerseits hauptsächlich die Diazofarbstoffe aus Paradiaminen, wie Benzidin und seine Analogen, und andererseits Amidonaphtolsulfosäuren, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure-$\alpha_1\beta_3$- oder $\alpha_1\beta_4$-, $\alpha_1\beta_1$-amidonaphtoläther, $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtolätherdisulfosäure in Betracht.

Von solchen Farbstoffen seien speciell erwähnt: die Disazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfosäure des D. R.-P. Nr. 55648, die im D. R.-P. Nr. 59523 aufgeführten Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, die im D. R.-P. Nr. 62075 beschriebenen Combinationen aus $\alpha_1\alpha_3$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure analogen Sulfosäuren und α-Naphtylamin, die im D. R.-P. Nr. 58617 erwähnten braunen Farbstoffe, sowie andere zu gleichen Zwecken empfohlene Ersatzproducte, welche unter verschiedenen Bezeichnungen, wie z. B. Diazurin (Lehne's Färbezeitung 1892, S. 314), Disazoschwarz und Disazobraun (Chem.-Zeitung 1893, Repetit. S. 24 und 84), Nyanza- und Taboraschwarz (Lehne's Färbezeitung 1892, S. 189 und 294), Zambeziblau (Lehne's Färbezeitung 1893, S. 150) in den Handel kommen.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

100 kg Baumwolle werden im alkalischen Bade mit 5 kg Diaminblauschwarz E eine Stunde kochend gefärbt. Man spült und geht in

eine kalte Lösung von 0,5 kg Nitrit ein, welches mit 2 kg Salzsäure angesäuert wird. Nach etwa fünf Minuten ist die Diazotirung vollendet. Man geht dann nach dem Spülen in ein drittes Bad ein, welches 1,5 kg salzsaures p-Amidodiphenylamin gelöst enthält. Es entsteht sofort eine dunkelblaue Färbung, die licht- und waschecht ist. In analoger Weise werden die übrigen Farben entwickelt.

Soweit bei dem beschriebenen Färbeverfahren solche Disazofarbstoffe zur Verwendung gelangen, deren Entwickelung auf der Faser im Allgemeinen geschützt ist (s. D. R.-P. Nr. 53799, Nr. 59523, Nr. 65262), ist die Ausführung desselben von den betreffenden Patenten abhängig.

Patentanspruch: Die Anwendung des p-Amidodiphenylamins zur Erzeugung echter Farbstoffe auf der Baumwollfaser, darin bestehend, dass die mit diazotirbaren Tetrazofarbstoffen gefärbte Faser durch ein Bad, welches salpetrige Säure enthält, und ein zweites Bad, welches p-Amidodiphenylamin enthält, genommen wird.

Nr. 73551. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure (S) bezw. -disulfosäure (S).

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patente Nr. 57021 vom 7. Juni 1890.

Vom 6. December 1889.

Die in der Patentschrift Nr. 57021 beschriebenen Farbstoffe, welche durch Combination der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols, dessen Homologen, der Naphtylamine und Amidonaphtoläther oder der Sulfosäuren dieser Amine mit der Dioxynaphtalinsulfosäure S erhalten werden, besitzen sämmtlich die werthvolle Eigenschaft, mit Metallsalzen feste und beständige Lacke zu bilden, so dass dieselben nicht allein zu Färbereizwecken, sondern auch in der Druckerei verwendet werden können.

Sie verdanken diese Fähigkeit den in Peristellung zu einander befindlichen Hydroxylgruppen der Dioxynaphtalindisulfosäure S.

Die Eigenschaft des Beizenfärbens kommt nun aber auch den Farbstoffen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S zu, welche ebenfalls ein Derivat des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins ist, wie in der Patentschrift Nr. 67829 nachgewiesen ist.

Auch die schwer löslichen Combinationen dieser Säure sind daher wohl verwendbar und zu Färberei- und Druckzwecken gut geeignet.

Mit Hülfe dieser neuen Farbstoffe erzielt man beim Färben auf gewöhnlicher Wolle blaustichig rothe, violette bis blaue Töne, auf chromgebeizter Wolle, sowie beim Druck mit Chromsalzen aber graue, violett bis blauschwarze und schwarze Nüancen, welche sich — wie die

meisten Farbstoffe der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — durch grosse Lichtechtheit auszeichnen.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen beizenfärbenden Azofarbstoffe besteht darin, dass man nach den Angaben des Hauptpatentes die betreffende Diazoverbindung in eine mit Natriumacetat versetzte Lösung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einfliessen lässt.

Doch lässt sich die Kuppelung auch in alkalischer Lösung vornehmen.

Die erzielten Farbstoffe besitzen die folgenden Eigenschaften:

Farbstoff aus:	Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
Amidoazobenzol	rothviolett	grau bis blauschwarz
Amidoazotoluol	rothstichiges Violett	desgleichen (etwas röther)
Amidoazoxylol	violett	grauviolett bis violettschwarz
Amidoazobenzolmonosulfosäure	rothviolett	grau bis schwarz
Amidoazotoluolmonosulfosäure	violett	grau bis schwarz
Amidoazoxylolmonosulfosäure	violett	grau bis violettschwarz
Amidoazobenzoldisulfosäure	rothviolett	grau bis violettschwarz
Amidoazotoluoldisulfosäure	violett	grau bis violettschwarz
m-Nitranilin	ponceauroth	rothbraun
p-Nitranilin	blaustichiges Roth	blaugrau bis schwarz
Nitrotoluidin	blaustichiges Roth	dunkelviolett
Nitroxylidin	blauroth	dunkelviolett
α-Naphtylamin	violett	blau bis schwarz
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria)	blauroth	violett bis schwarz
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Cleve)	blauroth	violett bis schwarz
α-Naphtylamin-o-monosulfosäure	roth	rothbraun
α-Naphtylamindisulfosäure III (Patent Nr. 41957)	rothviolett	violett bis schwarz
α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Patent Nr. 40571)	blauroth	violett bis schwarz
α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 27346)	blauroth	violett bis schwarz
α-Naphtylamin-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776)	blaustichiges Roth	violett
α-Naphtylamintrisulfosäure aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren und Reduciren	roth	violett
β-Naphtylamin	fuchsinroth	violettschwarz bis schwarz
β-Naphtylamin-α-monosulfosäure	fuchsinroth	violettschwarz
β-Naphtylamin-β-monosulfosäure	blaustichig Roth	violettschwarz
β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure	blaustichig Roth	violettschwarz
β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure	blaustichig Roth	violettschwarz
β-Naphtylamindisulfosäure R	blaustichig Roth	rothviolett

Farbstoff aus:	Auf gewöhnlicher Wolle	Auf chromgebeizter Wolle
β-Naphtylamindisulfosäure G . . .	blaustichig Roth	schmutzig Violett
β-Naphtylamindisulfosäure F . . .	blaustichig Roth	rothviolett
β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27378)	blaustichig Roth	violett
β-Naphtylamindisulfosäure (Ber. 21, S. 3495)	roth	violett
Amidonaphtolmonosulfosäure G . .	blaustichiges Roth	violettschwarz
Amidonaphtoldisulfosäure (aus der α-Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen, welche beim Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entsteht)	blauviolett	blaugrün
α-Amido-β-naphtoläther	blau	grünstichig Blau
α-Amido-α-naphtoläther	blau	grünstichig Blau
Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure	violett	dunkelviolett
Amido-$\beta_1\beta_3$-dioxynaphtalinäther . .	blau	grünstichiges Blau.

In weiterer Ergänzung des Verfahrens des Hauptpatentes wurde gefunden, dass auch die Naphtylamindisulfosäuren, die Amidoazoxylolmonosulfosäuren, die Amidoazobenzoldisulfosäure, Nitraniline und deren Homologe, die α-Naphtylamin-o-monosulfosäure, Amidonaphtolsulfosäuren und Amidonaphtoläthersulfosäuren beim Kuppeln ihrer Diazoverbindungen mit der Dioxynaphtalindisulfosäure S werthvolle Säurefarbstoffe geben, die ebenfalls den Charakter von beizenfärbenden Azofarbstoffen besitzen. Die Nüancen derselben sind im Allgemeinen etwas blauer bezw. dunkler als die der entsprechenden, in obiger Tabelle aufgeführten Farbstoffe der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes Nr. 57021 zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure S hier die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (Dioxynaphtalinmonosulfosäure S) mit den Diazoverbindungen folgender Amine: Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, m- und p-Nitranilin, α-Nitrotoluidin, Nitroxylidin, α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfosäuren (Piria und Cleve), α-Naphtylamin-o-monosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäuren der Patente Nr. 41957, 40571, 27346, 45776, α-Naphtylamintrisulfosäure (aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 durch Nitriren und Reduciren), β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-, β-, γ- und δ-monosulfosäuren, β-Naphtylamindisulfosäuren R, G und F, β-Naphtylamindisulfosäure (Ber. 21, 3495), β-Naphtyl-

amintrisulfosäure (Patent Nr. 27378), Amidonaphtolmonosulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure (aus derjenigen α-Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen, welche beim Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entsteht), α-Amido-α-naphtoläther, α-Amido-β-naphtoläther, Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosäure, Amido-$\beta_1\beta_3$-dioxynaphtalinäther, combinirt, oder

2. die Dioxynaphtalindisulfosäure S mit den Diazoverbindungen von m- und p-Nitranilin, Nitrotoluidin, Nitroxylidin, Amidoazoxylolmonosulfosäure, den Disulfosäuren des Amidoazobenzols, Amidoazotoluols und Amidoazoxylols, α-Naphtylamin-o-sulfosäure, den α-Naphtylamindisulfosäuren der Patente Nr. 56563, 45776, 27346 und 40571, β-Naphtylamindisulfosäure R, G und F, Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtolsulfosäure (aus derjenigen α-Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen, welche beim Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38281 entsteht), α-Amido-$\beta_1\beta_3$-dioxynaphtalinäther kuppelt.

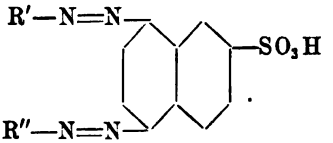
Nr. 73901. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen mit der α_1-α_2-Disazonaphtalin-β_4-sulfosäuregruppe in Mittelstellung.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 10. September 1891.

Bei der Darstellung von Wolle schwarz färbenden secundären Disazofarbstoffen konnte das in Anlehnung an das Patent Nr. 39029 als Mittelglied allgemein gebräuchliche α-Naphtylamin deshalb nicht durch die bisher technisch verwendeten Naphtylaminsulfosäuren ersetzt werden, weil es nicht möglich ist, die mit diesen Säuren erzielten primären Azofarbstoffe vollständig weiter zu diazotiren. Dasselbe gilt für die in der Patentschrift Nr. 58505 beschriebenen Zwischenproducte. Die nach dem dort angegebenen Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind daher keineswegs einheitlich.

Im Gegensatz hierzu lassen sich die Combinationen von Diazoderivaten mit der $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure (δ-Naphtylaminsulfosäure, Cleve, Bull. 39, 415) glatt diazotiren und ohne jegliche Zersetzung mit Phenolen und Aminen, sowie mit deren Sulfosäuren zu Wolle schwarz färbenden Farbstoffen von der allgemeinen Formel:



combiniren.

Besonders werthvoll sind die Farbstoffe, die dadurch erhalten werden, dass man diazotirte Naphthionsäure mit der $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt und die Diazoverbindung des betreffenden Amidoazoderivats mit α- und β-Naphtylamin, sowie mit substituirten Naphtylaminen: Methyl-α-naphtylamin, Aethyl-α-naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin, p-Tolyl-α-naphtylamin, Methyl-β-naphtylamin, Aethyl-β-naphtylamin, vereinigt.

Zur Darstellung der Farbstoffe verfährt man z. B. folgendermaassen: 20 kg Naphthionsäure werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung in eine gut gekühlte wässerige Lösung von 22 kg $\alpha_1\beta_4$-naphtylaminsulfosaurem Natron und 20 kg essigsaurem Natron langsam eingetragen. Der Amidoazokörper scheidet sich als unlöslicher Niederschlag sofort ab. Er wird abfiltrirt, in 500 Liter Wasser suspendirt und mit 6,5 kg Natriumnitrit diazotirt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Diazoverbindung in eine alkoholische Lösung von 20 kg Phenyl-α-naphtylamin gegossen. Die in blauschwarzen Flocken abgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltrirt und auf die übliche Weise in das Natronsalz übergeführt. Der Farbstoff färbt Wolle in tiefschwarzen Tönen. Sämmtliche aus den oben genannten Componenten gewonnenen Farbstoffsäuren sind in Wasser schwer löslich und geben leicht lösliche, durch Kochsalz fällbare Natronsalze.

Die Farbstoffe entsprechen im Allgemeinen denen des Patentes Nr. 48924; sie zeichnen sich vor diesen durch grössere Walkechtheit und besseres Egalisirungsvermögen aus.

In nachfolgender Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoffe zusammengestellt:

Combination mit	Farbe der festen Alkalisalze	Farbe der Lösung derselben in Wasser	Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	
			Farbe der Lösung	beim Verdünnen mit Wasser fällt die Farbstoffsäure
α-Naphtylamin . . .	braunschwarz	stark rothviolett	grau	dunkelblau
Methyl-α-naphtylamin	schwarz	blauviolett	blau	blauviolett
Aethyl-α-naphtylamin	braunschwarz mit Kupferglanz	violett	graublau	blauschwarz
Phenyl-α-naphtylamin	grünschwarz	rothviolett	rothviolett	dunkel olivegrün
p-Tolyl-α-naphtylamin	grünschwarz	blauviolett	reinblau	grünschwarz
β-Naphtylamin . . .	grünschwarz mit Kupferglanz	stark rothviolett	gelbbraun	schmutzig rothviolett
Methyl-β-naphtylamin	grünschwarz	blauviolett	schmutziggrün	dunkel rothviolett
Aethyl-β-naphtylamin	schwarz	tiefblau	grasgrün	blauschwarz

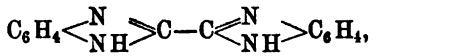
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung violettschwarzer bis grünschwarzer Diazofarbstoffe, welche eine $\alpha_1\alpha_2$-Disazonaphtalin-β_4-sulfogruppe in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass man diazotirte Naphthionsäure mit $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, den betreffenden Amidoazokörper diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung auf folgende Componenten einwirken lässt: α-Naphtylamin, Methyl-α-naphtylamin, Aethyl-α-naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin, p-Tolyl-α-naphtylamin, β-Naphtylamin, Methyl-β-naphtylamin, Aethyl-β-naphtylamin.

Nr. 74058. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von m-Diamidobenzimidazol.

Dr. Alfred Gallinek in Berlin.

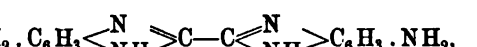
Vom 4. Februar 1892.

Als $\alpha\alpha$-Dibenzimidazol wird, entsprechend den Vorschlägen von Hantzsch (Ann. 249, 4) und bezüglich der Ortsbestimmung von Bamberger (Ber. 24, 2083) das von Hübner (Ann. 209, 370) beschriebene „Anhydroxanilid“,



bezeichnet.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Darstellung von Diamidoderivaten dieser und der homologen Verbindungen



welche gleich analogen Diaminen die werthvolle Eigenschaft zeigen, substantive Baumwollazofarbstoffe zu liefern.

Man gewinnt die neuen Diamine durch Reduction der leicht darstellbaren Tetranitrosubstitutionsproducte der Oxalylverbindungen der Amine mit den üblichen Reductionsmitteln, z. B. Zinn und Salzsäure.

Bei dem Anfangsglied der Reihe, dem bereits bekannten Tetranitrooxanilid (Ann. Chem. Journ. 9, 356) wird hierbei zweckmässig eine stark verdünnte Säure angewendet, da durch concentrirte partiell Spaltung eintritt; die Homologen, z. B. das Tetranitrooxal-o-toluid, reagiren auch bei energischerem Reductionsverlauf glatt im Sinne der Ringschliessung.

Man nimmt beispielsweise auf 4 Thle. feingepulvertes Tetranitrooxanilid und 14 Thle. Zinn 50 Thle. Salzsäure (25 Proc.), verdünnt diese mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser und kocht anhaltend. Nachdem alles Tetranitrooxanilid in Lösung gegangen ist,

wird die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit vom Zinn in bekannter Weise, z. B. durch Schwefelwasserstoff, befreit und das Filtrat behufs Entfernung der überschüssigen Säure abgedampft. Das abgeschiedene leicht lösliche salzsaure Salz wird in Wasser aufgenommen und durch Umsetzung mit Natriumsulfat das sehr schwer in reinem, leicht in säurehaltigem Wasser lösliche schwefelsaure Salz gewonnen.

Sehr gute Resultate werden auch erhalten, wenn die zur Reduction erforderliche Menge Salzsäure stark mit Alkohol verdünnt wird; aus der Lösung wird dann durch Schwefelsäure direct das schwefelsaure Salz als gelbes Pulver gefällt.

Die Base, das mm-Diamido-$\alpha\alpha$-dibenzimidazol, scheidet sich aus den mit Alkali versetzten Lösungen ihrer Salze meist erst nach einiger Zeit in krystallinischen, in reinem Zustande gelblichen Flocken ab. Sie löst sich wenig in heissem Wasser, schwierig in Alkohol, etwas leichter in heissem Amylalkohol, nicht in Aether, Benzol, Chloroform. Aus der heissen wässerigen Lösung wird sie beim Erkalten als gelbliches, krystallinisches Pulver abgeschieden, welches aus mikroskopischen zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen besteht, und durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol in glänzenden Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt weit über 300°.

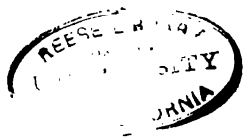
Die Lösungen der Base, besonders die amylalkoholische, wie auch die gelb gefärbten Lösungen ihrer Salze fluoresciren grün.

Glatter und auch bedeutend leichter vollzieht sich die Reduction des Tetranitrooxal-o-toluids. Dieses entsteht quantitativ bei der Einwirkung von heisser rauchender Salpetersäure oder von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Oxal-o-toluid und stellt einen in den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslichen, in heissem Eisessig nur sehr wenig löslichen, bei 300° noch nicht schmelzenden Körper dar.

Zur Reduction werden z. B. 4,5 Thle. der Verbindung mit 8 Thln. Zinn und 45 Thln. Salzsäure (25 Proc.) einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der vom Zinn befreiten Lösung wird die Base mit Natriumcarbonat gefällt.

Das mm-Diamido-aa-dimethyl-$\alpha\alpha$-dibenzimidazol scheidet sich aus den Lösungen seiner Salze auf Zusatz von Alkalien zunächst als gelatinöser Niederschlag ab, der beim Erwärmen krystallinische Flocken bildet. Es ist in Wasser, Alkohol und Amylalkohol nur sehr schwer, in den meisten anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich und schmilzt gleichfalls erst über 300°. Das hier etwas leichter in Wasser lösliche schwefelsaure Salz bildet Büschel feiner, nach dem Trocknen goldglänzender Nadeln.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von mm-Diamido-$\alpha\alpha$-dibenzimidazol und seinen Homologen, darin bestehend, dass das Tetranitrooxanilid und seine Homologen der Reduction unterworfen werden.



UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

APR 15 1916

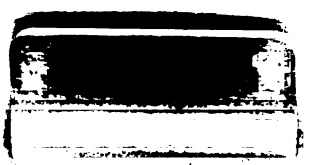
MAY 11 1918
OCT 20 1919

SEP 7 1920
JAN 6 1921

AUG 17 1921

SEP 3 1921

30m-1,'15

YC 13941

85589